

**KINETIKA DEGRADASI FOTOKATALITIK
MALACHITE GREEN DENGAN KATALIS
SEMIKONDUKTOR TiO_2 DAN O_2/UV**

Nama : Yusnaya Adisti
NRP : 1410 100 012
Jurusan : Kimia FMIPA - ITS
Dosen Pembimbing : Dr. Ir. Endah Mutiara Marhaeni
Putri, M.Si

Abstrak

Penelitian ini membahas mengenai kinetika degradasi fotokatalitik *malachite green* dengan menggunakan katalis semikonduktor TiO_2 dan O_2/UV . Degradasi fotokatalitik *malachite green* mengikuti orde reaksi pseudo orde 0 dengan konsntanta laju reaksi 0,015 mol/L menit. Konsentrasi awal optimum adalah 20 ppm menunjukkan prosentase degradasi tertinggi sebesar 74,167% dengan penyinaran lampu UV 6 Watt selama 360 menit. Derajat keasaman (pH) larutan optimum berada pada pH 7 yaitu sebesar 60,021 % pewarna terdegradasi pada konsentrasi awal 40 ppm. Senyawa 4-*N,N*-dimetilaminobenzofenon merupakan hasil utama pada degradasi fotokatalitik *malachite green*.

Kata kunci: *Malachite Green, Degradasi Fotokataliti, TiO_2 , Kinetika, O_2/UV .*

**KINETIC STUDY OF MALACHITE GREEN
PHOTOCATALYTIC DEGRADATION USING TiO_2
SEMICONDUCTOR CATALYST AND O_2/UV**

Name : Yusnaya Adisti
NRP : 1410 100 012
Department : Chemistry, MSF-ITS
Supervisor : Dr. Ir. Endah Mutiara Marhaeni
Putri, M.Si

Abstract

This paper describes the kinetic study of malachite green photocatalytic degradation using TiO_2 semiconductor catalyst and O_2/UV . Photocatalytic degradation of malachite green was proposed as pseudo zero reaction order with velocity constant (k) 0,015 ppm/minute. Optimum innitial concentrasion was 20 ppm which malachite green could be degraded 74,167 % with 6 Watt UV lamp irradiation for 360 minutes. Significant effect was showed as pH solution changed. Optimum pH was 7 gave 60,021 % malachite green removal at innitial concentration 40 ppm. 4-*N,N*-dimetilaminobenzofenon was known as dominant product of malachite green photocatalytic degradation.

Keywords: *Malachite Gree, Photocatalytic Degradation, TiO_2 , Kinetic Study, O_2/UV .*

DAFTAR GAMBAR

Gambar 2.1 Lingkaran warna.....	7
Gambar 2.2 Kation <i>malachite green</i>	10
Gambar 2.3 Ilustrasi pita konduksi dan pita valensi padatan (a) konduktor, (b) semikonduktor dan (c) insulator.....	12
Gambar 2.4 Unit sel titanium dioksida (a) rutil, (b) anatase, (c) brookit dimana atom Ti berwarna merah muda dan oksigen berwarna abu-abu	14
Gambar 2.5 Struktur kristal titanium dioksida (a) rutil, (b) anatase, (c) brookit	14
Gambar 2.6 Ilustrasi jarak antar atom pada unit sel anatase (a) dan koordinat kristal anatase (b)	15
Gambar 2.7 Ilustrasi jarak antar atom pada unit sel rutil (a) dan koordinat kristal rutil (b)	15
Gambar 2.8 Gambar celah energi yang dimiliki oleh anatase (a) dan rutil (b).....	16
Gambar 2.9 Eksitasi elektron dari pita valensi menuju pita konduksi di permukaan TiO_2 saat terkena cahaya matahari	17
Gambar 2.10 Reaksi-reaksi terjadi pada permukaan TiO_2 terkena sinar UV di dalam air	18
Gambar 2.11 Keseluruhan proses umum polutan yang terdegradasi	18

Gambar 2.12 Skema umum alat spektrofotometer UV-Vis	26
Gambar 2.13 Skema alat FT-IR	27
Gambar 2.14 Skema umum alat GC-MS.....	29
Gambar 3.1 Skema Alat	33
Gambar 4.1 Spektra UV-Vis <i>malachite green</i>	37
Gambar 4.2 Ilustrasi pendekatan teori Ikatan Valensi resonansi <i>malachite green</i>	38
Gambar 4.3 Kurva standar <i>malachite green</i> pada panjang gelombang 618 nm	39
Gambar 4.4 Pengaruh konsentrasi awal terhadap prosentase degradasi pada pH 7	42
Gambar 4.5 Perubahan warna <i>malachite green</i> pada pH tinggi, awal (a) dan 10 menit (b)	43
Gambar 4.6 Reaksi pembentukan basa <i>malachite green</i>	44
Gambar 4.7 Pengaruh pengaturan pH terhadap prosentase degradasi pada konsentrasi awal 40 ppm	45
Gambar 4.8 Grafik plot antara log v dan log C, pada konsentrasi awal 20 ppm dan pH 7.....	47
Gambar 4.9 Perubahan warna <i>malachite green</i> sebelum dan sesudah degradasi setelah pengenceran 10 kali.....	50
Gambar 4.10 Analisis spektra Uv-vis degradasi <i>malachite green</i>	51
Gambar 4.11 Hasil analisis FT-IR.....	52

Gambar 4.12 Kromatogram sampel pada saat t awal	55
Gambar 4.13 Kromatogram sampel pada saat t akhir	56
Gambar 4.14 Keseluruhan reaksi degradasi <i>malacite green</i>	57

BAB II

TINJAUAN PUSTAKA

2.1 Zat Warna

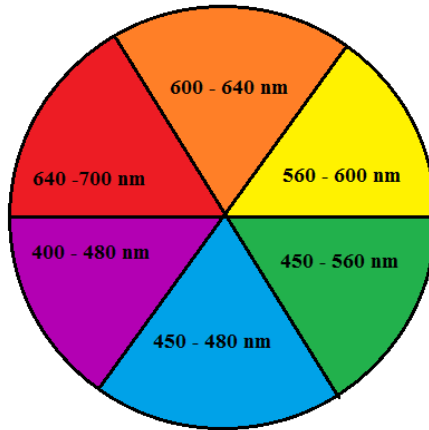
Witt tahun 1876 menyatakan sebuah postulat bahwa seluruh komponen pewarna terdiri dari gugus tidak jenuh dan gugus yang memiliki potensial memberikan warna. Witt menyebut gugus-gugus tersebut sebagai kromofor seperti $-\text{NO}_2$, $-\text{NO}$, $-\text{N}=\text{N}-$, $=\text{C}=\text{O}$, $=\text{C}=\text{C}=$. Potensi dasar pandangan Witt dimodifikasikan dengan substituen lain kemudian disebut auksokrom misalnya $-\text{OH}$, $-\text{NH}_2$, $-\text{NHR}$, dan $-\text{NR}_2$. Substituen auksokrom tidak secara langsung memberikan kontribusi warna yang kuat pada suatu senyawa tetapi memberikan dampak signifikan berupa corak pada molekul kromofor. Sebuah sistem lengkap dari senyawa organik berwarna disebut sebagai kromogen. Berdasarkan postulat ini, maka terdapat beberapa komponen didalam senyawa pewarna yaitu kromofor, auksokrom dan sistem terkonjugasi yang menghubungkan dua cincin (Carr, 1995) & (Gordon dan Gregory, 1987).

Dalam kimia kotemporer sistem kromofor dan auksokrom menggeser pita adsorpsi sistem terkonjugasi menuju panjang gelombang cahaya tampak. Kemudian Diltthey dan Witzinger pada tahun 1928 (dalam buku karangan Carr tahun 1995) menyatakan sebuah gagasan yang berbunyi bahwa kromofor adalah gugus penarik elektron dan auksokrom adalah gugus penerima elektron yang saling terhubung melalui konjugasi. Tahun 1976 Griffiths (dalam buku karangan Carr tahun 1995) mengklasifikasikan sistem kromofor menjadi: kromogen $n \rightarrow \pi^*$, kromogen akseptor-donor, kromogren siklik dan siklik poliene, dan kromogen sianin. Donor-akseptor kromogen terdiri dari gugus kompleks memiliki gugus donor elektron berupa pasangan elektron bebas yang bermigrasi menuju sistem terkonjugasi berikatan langsung dengan elektron π . Migrasi elektron tersebut

akan akan mengadsorp cahaya kemudian mentransmisikan panjang gelombang tertentu pada sinar tampak dan akhirnya memberikan warna. Oleh karena itu, zat warna dapat memberikan warna pada material yang mampu mengadsorp zat warna tersebut dengan cara memancarkan panjang gelombang tertentu dari cahaya teradsorp dipemukaan material. Jika zat warna mengadsorp panjang gelombang merah dari spektrum maka material tersebut akan merefleksikan warna biru. Keseluruhan adsorpsi dan refleksi panjang gelombang oleh materi dirangkum dalam Tabel 2.1 dan Gambar 2.1 (Christie, 2001) & (Trotman, 1970).

Tabel 2.1 Adsorpsi Cahaya dan Warna Tampak oleh Pewarna

SI (nm)	Å	Cahaya Teradsorp	Warna Tampak
400-435	4000-4350	Violet	Hijau Kekuningan
435-480	4350-4800	Biru	Kuning
480-490	4800-4900	Biru Kehijauan	Oranye
490-500	4900-5000	Hijau Kebiruan	Merah
500-560	5000-5600	Hijau	Ungu
560-580	5600-5800	Hijau Kekuningan	Violet
580-595	5800-5950	Kuning	Biru
595-605	5950-6050	Oranye	Biru Kehijauan
605-750	6050-7500	Merah	Hijau Kebiruan



Gambar 2.1 Lingkaran warna

2.1.1 Zat Warna Tekstil

Zat warna tekstil diklasifikasikan dalam beberapa kategori yaitu berdasarkan aplikasi pewarna pada tekstil dan struktur kimia penyusun pewarna tekstil. Berdasarkan aplikasinya zat warna tekstil diklasifikasikan oleh asosiasi kimiawan tekstil Amerika dan para ahli pewarna sebagai indeks warna. Terdapat empat teknik utama pewarnaan tekstil yaitu :

- a) Adsorpsi langsung dan penempelan pewarna terlarut dalam air, kategori ini meliputi jenis pewarna:
 1. Pewarna asam
 2. Pewarna langsung
 3. Pewarna dasar (*basic dye*)
 4. Pewarna reaktif
 5. Pewarna terdispersi
- b) Adsorpsi temporal pewarna terlarut dalam air dan diubah menjadi wujud tak larut dengan perlakuan tertentu, kategori ini meliputi pewarna:
 1. Pewarna vat
 2. Pewarna sulfur

- c) Adsorpsi komponen fiber kemudian bereaksi membentuk pigmen tak terlarut dalam fiber, diantaranya : Pewarna Azoik
- d) Pigmentasi fiber dengan pigmentasi massa atau pelekatan resin pigmen, misalnya: Pigmen

(Carr, 1995)

Berdasarkan struktur kimianya senyawa berwarna dikelompokkan menjadi beberapa kelas yaitu:

- (a) Pewarna azo terdiri dari satu atau lebih struktur dasar $-N=N-$ dengan struktur kompleks organik aromatik.
- (b) Pewarna anthraquinon terdiri dari struktur dasar 9,10-anthraquinon pada dasarnya tidak berwarna, dengan tambahan pendonor elektron seperti amino dan hidroksi maka pewarna anthraquinon menjadi senyawa pewarna.
- (c) Pewarna benzodifuranon memiliki struktur dasar sejenis anthraquinon dan merupakan kromogen baru yang paling sedikit diteliti.
- (d) Pewarna polisiklik karbonil aromatik terdisir dari struktur dasar satu atau lebih gugus karbonil saling terhubung oleh sistem quinoid.
- (e) Pewarna indigoid sama seperti pewarna benzodifuran dan polisiklik karbonil aromatik pewarna ini terdiri dari gugus2-gugus karbonil termasuk pewarna vat.
- (f) Pewarna stilir pewarna yang terdiri dari molekul tidak bermuatan memiliki gugus stilir biasanya terkonjugasi dengan gugus *N,N*-dialkilaminoaril.
- (g) Pewarna di- dan tri-arilkarbonium (di- dan triarilmetan) merupakan pewarna berstruktur diarilkarbonium dan triarilkarbonim dan turunannya.
- (h) Pewarna sulfur berstruktur organik kimia kompleks tersulfurasi disintesis dengan cara pemanasan aromatik amina, fenol atau nitro sulfur atau alkali polisulfida.

- (i) Pewarna nitro dan dan nitroso memiliki struktur dasar organik kompleks nitro dan nitroso.

(Waring dan Hallas, 1990)

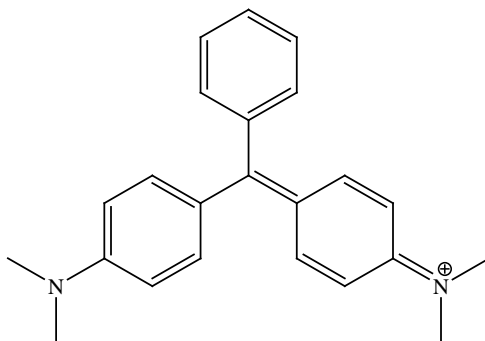
2.1.2 Malachite Green

2.1.2.1 Klasifikasi Malachite Green

Malachite green adalah salah satu jenis pewarna tekstil yang diklasifikasikan sebagai pewarna dasar (*basic dye*) dan pewarna triarilmetan. Pewarna ini diberi nama sebagai pewarna dasar disebabkan *basic dyes* terionisasi didalam pelarut tertentu dan komponen pewarnanya berupa kation. Disebabkan hal ini pulalah pewarna *basic* disebut juga sebagai pewarna kation. Dalam bentuk basa pewarna berupa aromatik terhidroksi dimana strukur ini mampu membentuk garam. Struktur basa tanpa kromofor quinoid adalah senyawa tidak berwarna dan warna akan muncul jika bentuk kation diubah menjadi garamnya. Pewarna *basic* dijual dipasar dalam bentuk garam klorida terkadang dalam bentuk garam oksalat atau garam ganda dengan seng klorida. Secara struktur kimia *malachite green* merupakan kelompok pewarna triarilmetan atau triaril karbonium (Trotman, 1970).

2.1.2.2 Sifat Fisik dan Kimia Malachite Green

Malachite green yang struktur molekulnya digambarkan pada Gambar 2.2 dalam bentuk garam memiliki bentuk padatan kristal berwarna hijau mengkilap seperti logam terlarut dalam etanol, metanol dan aril alkohol serta sangat terlarut dalam air. Dalam air netral larutan berwarna biru kehijauan dengan adsorpsi maksimum 616,9 pada pH 2 larutan berwarna kuning, sedangkan pada pH 13 larutan menjadi tidak berwarna membentuk *leucomalachite green*.

Gambar 2.2 Kation *malachite green*

Rumus Molekul	: $C_{23}H_{25}N_4$
Nama Kimia	: <i>N</i> -[4-[4-(dimetilamino)-fenil]fenilmetilen]-2,5-sikloheksadiena-1-liden]- <i>N</i> -metilmetanaminium.
Nama Dagang	: <i>Malachite Green</i>
Nama Indeks Warna	: C.I. <i>Basic Green</i> 4, C.I. 42000
Nomor Indeks Warna	: <i>Basic</i>
Kelas Kimia	: Triarilkarbonium (triarilmetan)
Nama Komersil	: <i>Green Victoria</i> , <i>light green</i> , <i>fast green</i> .

(Sandra, 2004)

2.2 Fotokimia

Fotokimia didefinisikan sebagai reaksi kimia yang terjadi akibat adanya eksitasi elektron dari molekul. Eksitasi elektron tersebut terbentuk setelah mengadsorp radiasi cahaya yang sesuai seperti cahaya tampak mendekati daerah ultraviolet pada spektrum elektromagnetik. Fotokimia adalah reaksi yang sering terjadi di alam dengan sinar matahari sebagai sumber energi untuk eksitasi elektron. Senyawa-senyawa gas sederhana seperti metana, ammonia dan karbon dioksida dapat bereaksi melalui fotokimia. Studi mengenai fotokimia mengalami perkembangan pesat dikarenakan aplikasinya pada kehidupan manusia.

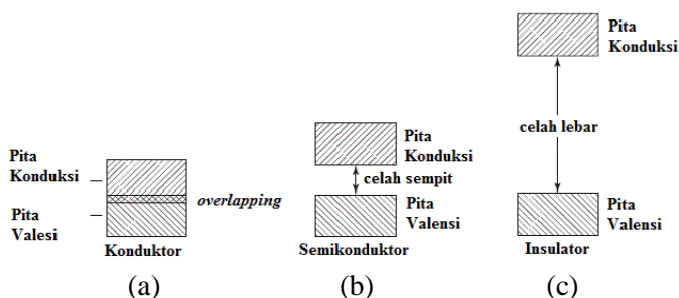
Fotobiologi dikenal juga sebagai reaksi fotokimia dalam makhluk hidup seperti fotosintesis, fototaksis, fotoperiodik, dan pengaruh mutagenik oleh cahaya. Fotokimia juga telah digunakan sebagai metode tambahan sintesis dari beberapa macam senyawa organik sintetik contohnya adalah sintesis kaprolaktam (monomer dari Nylon 6), sintesis vitamin a dari ergosterol berasal dari beberapa ragi, perindustrian pelarut pembersih, insektisida dan sintesis antioksidan dengan fotosulfonasi. Beberapa reaksi fotokimia salah satunya fotodegradasi juga telah mengalami perkembangan studi dalam aplikasi berbagai macam degradasi VOCs. Termasuk diantara fotodegradasi adalah fotodekomposisi yaitu dekomposisi senyawa kimia oleh cahaya dan fotooksidasi yaitu oksidasi oleh cahaya (Mukherjee, 1986).

2.3 Semikonduktor

Menurut Johan Koeningsberger tahun 1914 padatan dibagi menjadi 3 berdasarkan sifat konduktivitas listriknya yaitu logam, insulator dan variable konduktor yang kemudian kenal dengan semikonduktor (Lukasiak dan Jakubowski, 2010). Semikonduktor adalah suatu padatan berbahan kristalin dengan konduktivitas intermediet diantara logam dan insulator. Sifat konduktifitas semikonduktor tidak sebaik logam, karena jumlah elektron pada pita konduksi semikonduktor lebih sedikit dari pada logam (Sugiyarto dan Suyanti, 2010).

Sifat konduktifitas dari padatan dapat dijelaskan dengan teori pita. Atom memiliki inti atom dan elektron yang mengelilingi inti secara teratur sesuai dengan orbit elektron. Elektron yang berada pada orbital terluar disebut elektron valensi yang bertanggung jawab atas pembentukan ikatan antar atom. Ketika beberapa atom berikatan maka energi atom terpecah. Ikatan tersebut membentuk 2 tingkatan energi disebut sebagai pita energi sedangkan daerah antara 2 tingkatan energi disebut pita terlarang. Ketika beberapa atom berikatan maka energi atom terpecah. Pita yang berisi elektron merupakan pita berlevel energi tertinggi disebut pita valensi sedangkan pita di luar orbit elektron disebut pita

konduksi. Lebar energi dari pita celah disebut pita celah yang berperan sebagai dinding untuk lompatan elektron agar terbentuk elektron bebas. Jumlah energi yang dibutuhkan agar elektron dapat melompati pita celah disebut energi celah pita (Cho dan Shi, 2004). Berdasarkan teori pita tersebut senyawa semikonduktor memiliki celah energi antara konduktor dan insulator sehingga memungkinkan adanya sedikit lompatan elektron ke pita konduksi yang secara skematis ditunjukkan oleh Gambar 2.3. Beberapa contoh padatan semikonduktor antara lain ZnO, WO₃ dan TiO₂ (Sugiyarto dan Suyanti, 2010).



Gambar 2.3 Ilustrasi pita konduksi dan pita valensi padatan (a) konduktor, (b) semikonduktor dan (c) insulator

2.3.1 Semikonduktor TiO₂

Salah satu semikonduktor yang sering digunakan sebagai katalis adalah TiO₂. Struktur energi dari TiO₂ dijelaskan melalui teori pita valensi dan pita konduksi. Setiap semikonduktor memiliki celah yang cukup besar antar orbital bonding dan anti bondingnya sehingga loncatan elektron dari pita valensi tidak dapat terjadi. Namun jika energi yang diberikan terlalu besar, maka elektron pada pita valensi dapat berpindah menuju pita konduksi. Konsekuensinya perpindahan elektron tersebut menciptakan *hole* (lubang) elektron sejumlah banyaknya elektron yang tereksitasi. Peristiwa tersebut sebanding dengan banyaknya elektron tereksitasi dari orbital bonding ke orbital antibonding.

Hal inilah yang menyebabkan kebanyakan semikonduktor menjadi tidak stabil selama proses fotoeksitasi. Berbeda dengan TiO_2 yang tetap mempertahankan kestabilannya selama proses fotoeksitasi, oleh karena itu titanium dioksida merupakan fotokatalis yang sangat baik. Pada reaksi fotokatalitik, celah energi pita memberi gambaran tentang cahaya berpanjang gelombang manakah yang paling efektif dalam reaksi. Adapun posisi dari titik tertinggi pita valensi menunjukkan kekuatan oksidatif dekomposisi dari fotokatalis (Cho dan Shi, 2004).

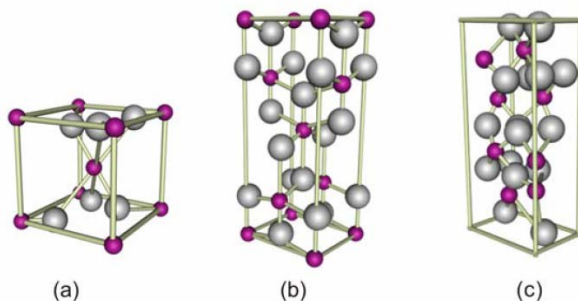
2.3.2 Analisis Struktur Katalis Semikonduktor TiO_2

Di alam TiO_2 dapat berbentuk kristal rutil, anatase dan brookit namun hanya rutil dan anatase yang digunakan sebagai katalis. Setiap unit sel kristal ditunjukkan pada Gambar 2.4 dan gambar struktur kristal pada Gambar 2.5. Pada gambar bulatan merah muda adalah titanium dan bulatan abu-abu merupakan oksigen. Pada bangunan blok dasar kristal terdiri dari 1 atom titanium dan dikelilingi oleh 6 atom oksigen membentuk susunan oktahedral. Keseluruhan struktur TiO_2 , tumpukan oktahedral dihasilkan berada pada koordinat atom oksigen. Karakteristik kekristalan rutil, anatase dan brookit dirangkum pada Tabel 2.2.

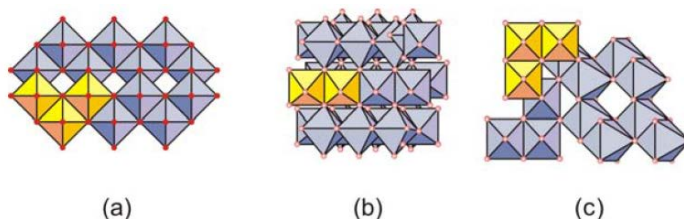
Tabel 2.2 Karakteristik Kristal Rutil, Anatase dan Brookit

Struktur kristal	Densitas (kg/m^3)	Sistem	Parameter Sel (nm)		
			a	b	c
Rutil	4240	Tetragonal	0,458	-	0,295
Anatase	3830	Tetragonal	0,375	-	0,951
Brookit	4170	Rombohedral	0,916	0,543	0,513

(Khataee dan Mansoori, 2012)



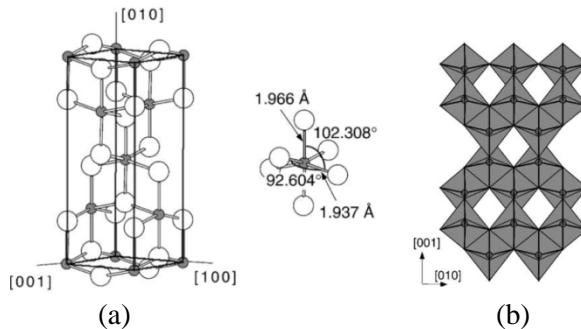
Gambar 2.4 Unit sel titanium dioksida (a) rutil, (b) anatase, (c) brookit dimana atom Ti berwarna merah muda dan oksigen berwarna abu-abu



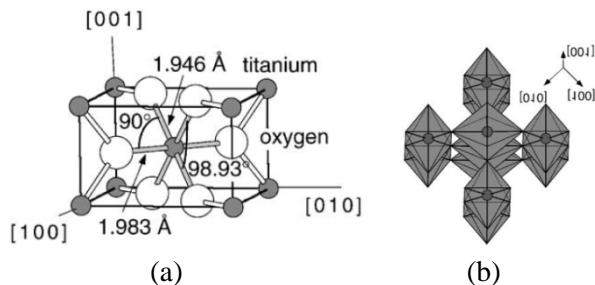
Gambar 2.5 Struktur kristal titanium dioksida (a) rutil, (b) anatase, (c) brookit

Oktahedron pada rutil memperlihatkan sedikit distorsi ortorhombik, sedangkan oktahendron pada anatase memperlihatkan distorsi yang cukup besar sehingga relatif tidak simetri. Jarak Ti-Ti pada anatase lebih besar (3.79 dan 3.04 Å serta 3.57 dan 2.96 Å untuk rutil), sedangkan jarak ion Ti-O lebih pendek dibandingkan rutil (1,937 Å dan 1,966 Å pada anatase dan 1,946 Å dan 1,983 Å untuk rutil). Pada rutil setiap oktahedronnya mengalami kontak dengan 10 oktahendron tetangganya, sedangkan pada anatase setiap oktahedorn mengalami kontak dengan delapan oktahedron tetangganya. Dengan demikian kristal

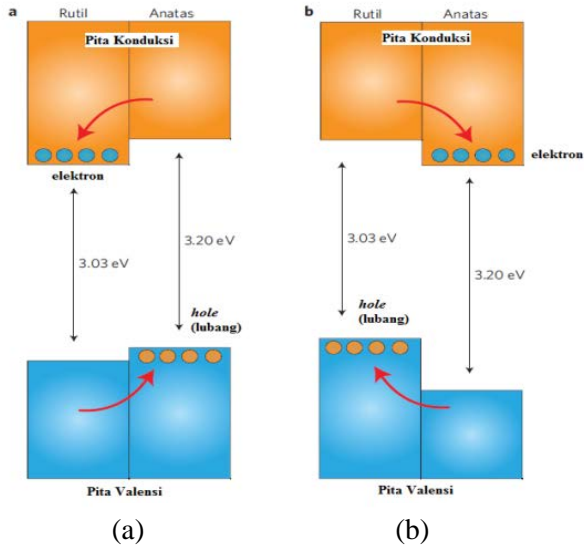
rutil memiliki struktur yang lebih padat dibandingkan anatase, karenanya memiliki densitas dan indeks refraktif yang lebih tinggi (massa jenis anatase: 3830 kg/m^3 ; rutil: 4240 gr/cm^3 ; indeks bias anatase dan rutil berturut-turut adalah 2,5688 dan 2,9467). Struktur kristal dan jarak antar atom oleh Gambar 2.6 dan 2.7. Perbedaan dalam struktur kisi ini menyebabkan perbedaan struktur pita elelektronik antara dua bentuk TiO_2 . Jika jarak antar atom pada TiO_2 semakin besar maka semakin besar pula rentang energi celah pita, untuk anatase besar rentang celah pitanya adalah $3,2 \text{ eV}$ sedangkan rutil $3,1 \text{ eV}$ digambarkan oleh Gambar 2.8 (Diebold, 2003) & (Scanlon dkk., 2013).



Gambar 2.6 Ilustrasi jarak antar atom pada unit sel anatase (a) dan koordinat kristal anatase (b)



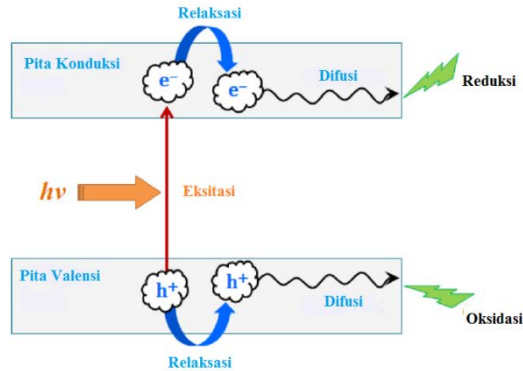
Gambar 2.7 Ilustrasi jarak antar atom pada unit sel rutil (a) dan koordinat kristal rutil (b)



Gambar 2.8 Gambar celah energi yang dimiliki oleh anatase (a) dan rutil (b)

2.4 Reaksi Fotokatalitik

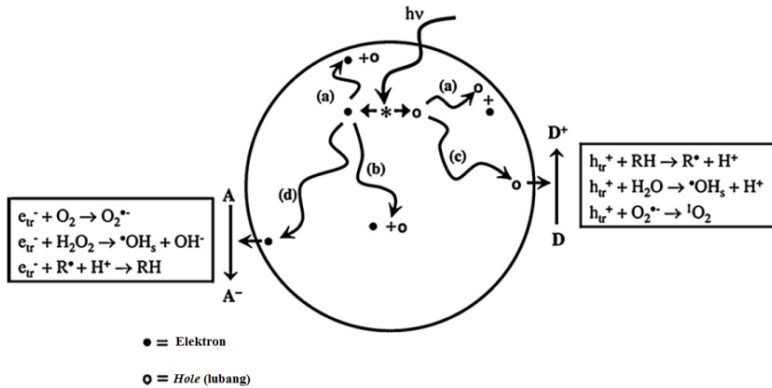
Reaksi fotokatalitik adalah reaksi yang diinisiasi oleh pengadsorpsian foton dari cahaya oleh partikel TiO₂ membentuk pasangan elektron-hole di permukaan semikonduktor. Pembentukan *hole* terjadi akibat adanya eksitasi elektron meninggalkan pita valensi menuju pita konduksi. Dengan demikian maka *hole* lubang terbentuk pada pita valensi berperan sebagai tempat terjadinya oksidasi dan pita konduksi tempat terjadinya reduksi sesuai dengan ilustrasi Gambar 2.9.



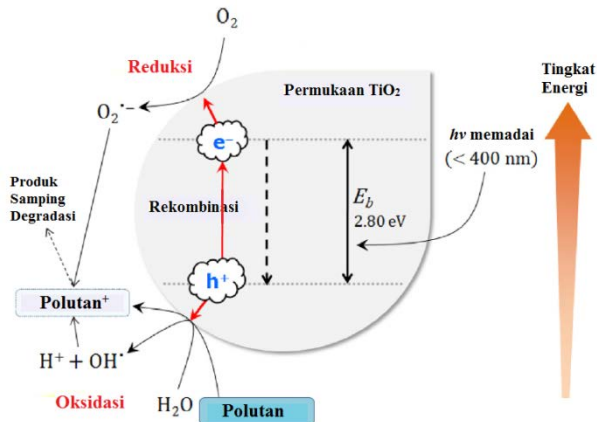
Gambar 2.9 Eksitasi elektron dari pita valensi menuju pita konduksi di permukaan TiO_2 saat terkena cahaya matahari

Pasangan elektron-hole ini akan berekombinasi, yaitu kembali ke keadaan awal dan melepaskan energi foton terabsorpsi sebagai panas atau bermigrasi ke permukaan dan bereaksi dengan senyawa teradsorpsi. Ion hidroksida teradsorpsi dan molekul air membentuk radikal hidroksil melalui mekanisme oksidasi dengan cara mengikat *hole*, kemudian akan mengawali serangkaian reaksi redoks yang kompleks pada permukaan zat padat-cair. Untuk meningkatkan oksidasi titanium dioksida, yang kemudian akan meningkatkan aktivitas fotokatalisis, harus ada akseptor elektron *irreversible*. Akseptor elektron *irreversible* merupakan senyawa yang mampu menjaga kesetimbangan muatan dalam sistem dengan cara mereduksi dan mencegah rekombinasi pasangan elektron – *hole*. Oksigen dan hidrogen peroksida merupakan akseptor elektron *irreversible* yang sangat baik dan dapat dengan mudah ditambahkan ke dalam sistem fotokatalitik. Radikal hidroksil dihasilkan pada permukaan titanium dioksida, radikal-radikal ini dapat teradsorpsi pada permukaan titanium dioksida atau berdifusi ke dalam larutan dimana keseluruhan reaksi dipermukaan TiO_2 ditunjukkan pada Gambar 2.10. Dengan kata lain ketika permukaan katalis TiO_2 tersuspensi didalam air teradiasi dengan sinar UV, fotoinduksi elektron terjadi dimana

peristiwa ini akan mengarahkan kepada degradasi polutan sesuai dengan Gambar 2.11 (Fujishima dan Ochiai, 2012) & (Lee dan Park, 2013).



Gambar 2.10 Reaksi-reaksi terjadi pada permukaan TiO_2 terkena sinar UV di dalam air



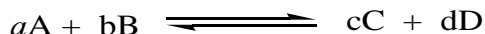
Gambar 2.11 Keseluruhan proses umum polutan yang terdegradasi

Seperti yang telah dipaparkan sebelumnya bahwa TiO_2 anatase memiliki energi celah sebesar 3,2 eV, sehingga posisi tingkat energi pita konduksi memiliki potensial reduksi sebesar kira-kira -1,0 V (vs SHE) dan posisi tingkat energi pita valensi mempunyai potensial oksidasi kurang dari +3,0 Volt (vs SHE) dipaparkan pada Gambar 2.12. Hal ini mengindikasikan bahwa *hole* pada permukaan TiO_2 merupakan spesi oksidator kuat, dan karenanya akan mengoksidasi spesies polutan yang mempunyai potensial redoks yang lebih kecil, termasuk molekul air dan/atau gugus hidroksil yang akan menghasilkan radikal hidroksil. Radikal hidroksil pada pH = 1 mempunyai potensial sebesar 2,8 V, dan kebanyakan zat organik mempunyai potensial redoks yang lebih kecil dari potensial tersebut. Dengan demikian TiO_2 anatase paling baik digunakan sebagai katalis terutama dalam aplikasi degradasi fotokatalitik (Lee dan Park, 2013).

2.5 Kinetika Reaksi

2.5.1 Laju dan Hukum Laju

Laju reaksi atau disebut sebagai kecepatan reaksi dapat dinyatakan dalam pengertian konsentrasi zat yang bereaksi (reaktan) atau zat hasil reaksi persatuan waktu. Jika terdapat suatu reaksi



Maka laju reaksi secara matematis pada waktu t dapat dituliskan sebagai:

$$v = -\frac{d[A]}{dt} = +\frac{d[C]}{dt} \quad (2.1)$$

Dengan $[A]$ dan $[B]$ adalah konsentrasi A dan B, sedangkan $tdana$ negatif menunjukkan berkurangnya konsentrasi zat persatuan waktu dan sebaliknya untuk $tdana$ positif (Brady, 2003).

Hukum laju adalah persamaan yang menyatakan laju reaksi v sebagai fungsi dari konsentrasi semua spesies yang ada termasuk produk. Berdasarkan hukum aksi massa yaitu laju reaksi kimia sebanding dengan “massa aktif” dari senyawa-senyawa yang direaksikan pada setiap waktu dimana massa aktif tersebut dapat berupa konsentrasi atau tekanan (Christian, 2004) sehingga hukum laju dari reaksi diatas adalah:

$$v = k [A]^a [B]^b \quad (2.2)$$

dimana k adalah konstanta laju yang menunjukkan konstanta kesebandingan antara laju reaksi dengan konsentrasi reaktan. Hukum ini merupakan persamaan yang menghubungkan laju reaksi dengan konstanta laju dan konsentrasi reaktan (Atkins, 1999).

2.5.2 Orde Reaksi

2.5.2.1 Reaksi Orde 0

Reaksi orde nol merupakan reaksi yang lajunya bergantung pada konsentrasi reaktan yang dipangkatkan nol. Untuk reaksi



persamaan laju yang mungkin adalah

$$laju = -\frac{\Delta[A]}{\Delta t} \quad (2.3)$$

sedangkan hukum lajunya adalah,

$$laju = k \quad (2.4)$$

maka,

$$-\frac{\Delta[A]}{\Delta t} = k \quad (2.5)$$

$$-\frac{d[A]}{dt} = k \quad (2.6)$$

$$d[A] = -k dt \quad (2.7)$$

$$\int_{[A]_0}^{[A]} d[A] = -k \int_0^t dt \quad (2.8)$$

didapatkan persamaan

$$[A] - [A]_0 = -k t \quad (2.9)$$

$$[A] = -k t + [A]_0 \quad (2.10)$$

Persamaan diatas memiliki kesamaan dengan bentuk persamaan linier,

$$[A] = -k t + [A]_0 \quad (2.11)$$

$$y = a x + b \quad (2.12)$$

Dari hal tersebut maka dimungkinkan untuk menghitung konstanta laju k dengan memplot $[A]$ terhadap t yang akan menghasilkan kurva linier dengan kemiringan $-k$ (Ulfin dkk., 2010).

2.5.2.2 Reaksi Orde 1

Orde reaksi adalah pangkat reaksi dari komponen-komponen dalam hukum laju. Jenis orde hukum laju yang paling sederhana adalah hukum laju dengan reaksi orde pertama. Reaksi orde pertama merupakan reaksi yang lajunya bergantung pada konsentrasi reaktan yang dipangkatkan satu. Untuk reaksi



lajunya adalah sebagai berikut

$$v = -\frac{d[A]}{dt} \quad (2.13)$$

sedangkan hukum lajunya adalah

$$v = k[A] \quad (2.14)$$

maka,

$$-\frac{d[A]}{dt} = k[A] - \frac{d[A]}{dt} = k[A] \quad (2.15)$$

$$\frac{d[A]}{[A]} = -k dt \quad (2.16)$$

$$\int_{[A]_0}^{[A]} \frac{d[A]}{[A]} = -k \int_0^t dt \quad (2.17)$$

didapatkan persamaan

$$\ln[A] - \ln[A]_0 = -k t \quad (2.18)$$

$$\ln[A] = -k t + \ln[A]_0 \quad (2.19)$$

dimana \ln adalah logaritma natural sedangkan $[A]$ dan $[A]_0$ adalah konsentrasi reaktan A masing-masing pada waktu $t = 0$ dan $t = t$. Persamaan diatas memiliki kesamaan dengan bentuk persamaan linier,

$$\ln[A] = -k t + \ln[A]_0 \quad (2.20)$$

Analogi persamaan diatas berupa $y = ax + b$ maka konstanta laju k dapat diketahui melalui plot $\ln[A]$ terhadap t sehingga akan menghasilkan kurva linier dengan gradient kemiringan sebagai nilai dari $-k$ (Brady, 2003).

2.5.2.3 Reaksi Orde Ke-n

Orde raksi selanjutnya adalah orde reaksi n , dimana pangkat reaksi dari komponen bernilai lebih dari satu. Jika terdapat suatu reaksi



laju reaksinya adalah

$$v = -\frac{d[A]}{dt} \quad (2.21)$$

sedangkan hukum lajunya adalah sebagai berikut

$$v = k[A]^n \quad (2.22)$$

maka,

$$-\frac{d[A]}{dt} = k[A]^n \quad (2.23)$$

$$-\frac{d[A]}{dt} = k[A]^n \quad (2.24)$$

$$\frac{d[A]}{[A]^n} = -k dt \quad (2.25)$$

$$\int_{[A]_0}^{[A]} \frac{d[A]}{[A]^n} = -k \int_0^t dt \quad (2.29)$$

selanjutnya didapatkan persamaan

$$[A]^{-n+1} - [A]_0^{-n+1} = -k t \quad (2.27)$$

$$[A]^{-n+1} = [A]_0^{-n+1} - k t \quad (2.28)$$

sama seperti reaksi orde pertama, $[A]$ dan $[A]_0$ adalah konsentrasi reaktan A masing-masing pada waktu $t = 0$ dan $t = t$ dengan catatan $n \neq 1$ (Levenspiel, 1972)

2.5.2.4 Penentuan Orde Reaksi

Penentuan orde reaksi adalah perhitungan untuk menentukan orde reaksi berdasarkan data yang didapat dari percobaan di laboratorium. Perhitungan ini didasari pada penentuan laju reaksi yang dilogaritmakan mengikuti persamaan:

$$v = k C^n \quad (2.29)$$

$$\log v = \log k + n \log C \quad (2.30)$$

Persamaan diatas mengikuti persamaan garis lurus $y = ax+b$, dimana $\log v$ sebanding dengan y , $\log C$ sebanding dengan x . Variasi data C yang digunakan pada plot merupakan data rata-rata

untuk setiap waktu kemudian dilogaritmakan sedangkan data untuk laju reaksi disesuaikan pada variasi waktu (Levenspiel, 1972).

2.6 Pemisahan Senyawa dan Analisis

2.6.1 *Centrifuge*

Centrifuge adalah salah satu teknik pemisahan material berdasarkan densitas, pemisahan material dipercepat dengan adanya gaya putar mengarah ke pusat perputaran (rotasi). Gaya tersebut disebut sebagai gaya sentrifugal dan apparatus tempat terjadinya rotasi disebut *centrifuge*. Pada umumnya pemisahan menggunakan *centrifuge* merupakan pemisahan padatan atau partikulat dari cairannya. Dalam keadaan alami dibutuhkan waktu yang lama agar keduanya terpisah namun, dengan adanya *centrifuge* maka pemisahan dapat dilakukan dalam waktu beberapa menit saja. Cara kerja *centrifuge* dimulai dengan meletakkan tabung *centrifuge* kedalam rotor. Saat instrumen mulai dioperasikan, maka sampel dalam rotor akan berputar dan gaya grafitasi akan mempercepat perputaran tersebut. Penambahan gaya akan mengakibatkan partikel berdensitas lebih besar dari cairan berada didasar tabung *centrifuge*. Cairan yang berada diatas padatan kemudian didekantasi lalu dapat dilakukan analisa selanjutnya (Meloan, 1999).

2.6.2 Ekstraksi Cair-Cair

Ekstraksi merupakan transfer selektif satu senyawa atau lebih menuju fasa cair terpisah. Proses ini disebut ekstraksi cair-cair atau ekstraksi pelarut (*solvent extraction*). Cairan umpan dari satu atau lebih senyawa terlarut mengalami kontak dengan fasa cair kedua. Pelarut kedua dapat melarutkan sebagian atau keseluruhan dari komponen dari pelarut umpan. Pelarut kedua dapat berupa satu macam atau berupa campuran. Jika pelarut umpan berupa aquous maka pelarut kedua harus berupa pelarut

organik dan jika pelarut umpan merupakan pelarut organik maka pelarut kedua harus berupa aquos. Prinsip ekstraksi didasari pada sifat senyawa dan bagaimana senyawa berinteraksi dengan kedua pelarut disebut sebagai distribusi fasa diasumsikan bahwa sistem tidak jenuh. Komponen terlarut kemudian akan terdistribusi antara air dan pelarut organik (Meloan, 1999) & (Seader dkk., 2011).

2.6.3 Evaporasi

Evaporasi adalah suatu metode untuk meningkatkan konsentrasi senyawa dengan cara menguapkan pelarut biasanya berupa air atau pelarut organik. Titik didih pelarut dapat diminimalisir dengan cara menurunkan tekanan sistem. Bagian paling penting dalam proses evaporasi adalah pengurangan uap pelarut dari larutan campuran. Pemisahan uap-cair relatif lebih sedikit dalam perbandingan, berdasarkan besarnya perbedaan densitas antara fasa uap dan fasa cair. Kecepatan campuran fasa cair yang tinggi dan uap akan terbentuk pada saat panas memasuki *vessel* pemisah tangensial. Uap akan terpisah menuju udara bebas melalui bagian atas evaporator dan fasa cair tertinggal didalam labu. Hasil akhir evaporasi berupa cairan pekat setelah mengalami penguapan pelarut (Grandison dan Lewis, 1996).

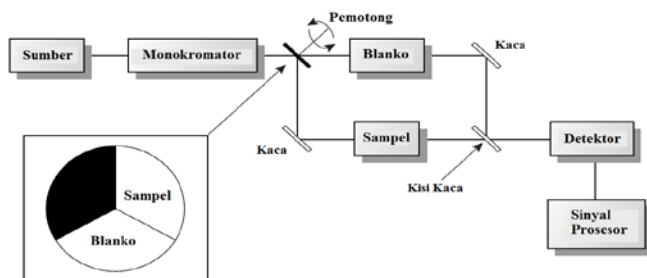
2.6.4 Spektrofotometri UV-Visible

Spektrofotometri serapan adalah pengukuran serapan radiasi elektromagnetik panjang gelombang tertentu yang sempit, mendekati monokromatik yang diserap zat. Spektrofotometer pada dasarnya terdiri atas sinar monokromator, tempat sel untuk zat yang diperiksa, detektor, penguat arus dan alat ukur atau pencatat. Panjang gelombang untuk sinar ultraviolet antara 200-400 nm sedangkan panjang gelombang untuk sinar tampak/*visible* antara 400-750 nm. Prinsip kerja spektrofotometer UV-Vis adalah sinar/cahaya dilewatkan melalui sebuah wadah (kuvet) yang berisi larutan, dimana akan menghasilkan spektrum. Data yang

ditangkap oleh detektor yaitu berupa absorbansi dari sampel pada panjang gelombang sinar ultraviolet dan sinar tampak. Absorbansi pada panjang gelombang maksimum akan setara dengan konsentrasi dari sampel. Hubungan antara absorbansi dan konsentrasi dinyatakan dalam persamaan Lamber-Beer

$$A = \varepsilon b C \quad (2.31)$$

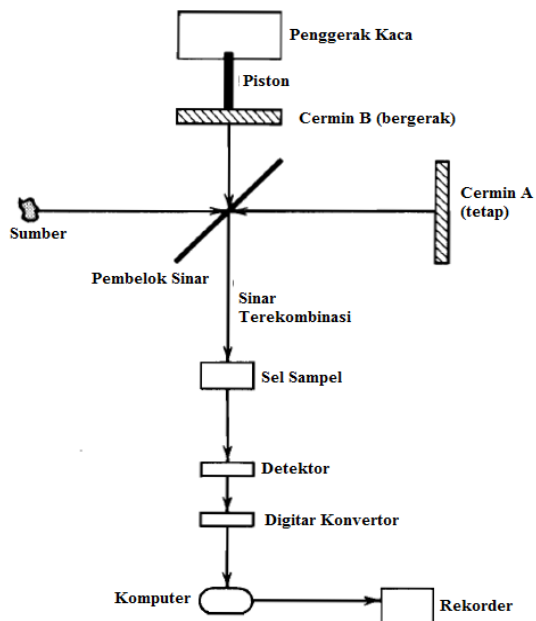
Dengan A adalah absorbansi, ε merupakan konstanta Lamber-Beer, b ketebalan kuvet dan C konsentrasi. Gambar II.4 memaparkan skema komponen alat dari spektrofotometer UV/Vis (Harvey, 2000). Gambar 2.12 mengilustrasikan skema umum alat spektrofotometer UV-Vis.



Gambar 2.12 Skema umum alat spektrofotometer UV-Vis

2.6.5 Spektroskopi Furrier Transform-Infra Red

Spektroskopi infra merah (*infra red*) adalah teknik analisis instrumen sederhana yang membantu membuktikan keberadaan beberapa gugus fungsi pada senyawa organik. Jika suatu sampel yang tidak diketahui, analisis infra merah merupakan salah satu yang harus dilakukan terlebih dahulu bersama dengan penentuan kelarutan senyawa tersebut. Spektroskopi jenis ini dipengaruhi oleh interaksi molekul-molekul organik dengan radiasi gelombang elektromagnetik.



Gambar 2.13 Skema alat FT-IR

Radiasi sinar infra merah menyebabkan atom-atom pada senyawa organik bervibrasi untuk memperkuat amplitudo ikatan kovalen yang mengikat atom-atom suatu senyawa. Gugus-gugus fungsi pada senyawa organik memiliki ikatan-ikatan tertentu satu sama lain maka adsorpsi radiasi sinar infra merah oleh molekul akan menunjukkan frekuensi yang spesifik pula. Vibrasi ini kemudian terkuantisasi ketika senyawa organik mengadsorpsi energi infra merah pada daerah spektrum.

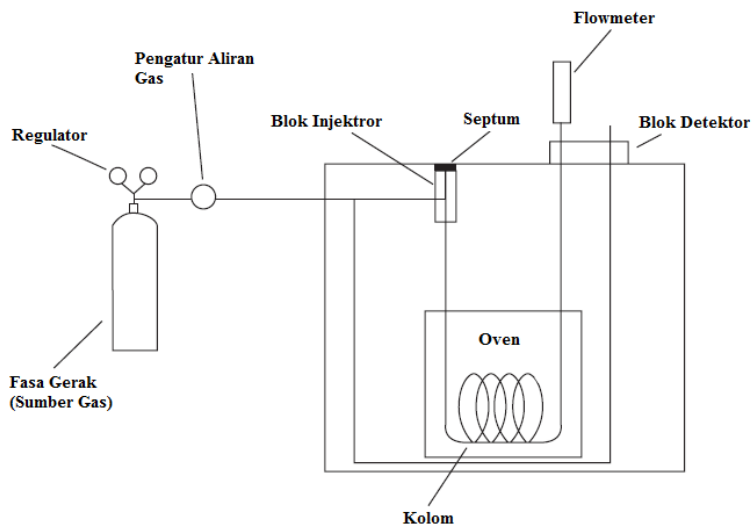
Spektrometer FTIR mengaplikasikan Michelson interferometer, yang mampu membagi radiasi dari sumber infra merah sehingga dapat secara konstan terrefleksi dari cermin bergerak dan cermin tetap mengarahkan kepada interferensi. Setelah kedua sinar bergabung, sinar melewati sampel menuju detektor dan direkam sebagai plot antara waktu dan intensitas

sinyal disebut sebagai interferogram. *Overlapping* panjang gelombang dan intensitas dari adsorpsi dikonversikan melalui operasi matematis disebut *fourier transform* (Solomons dan Fryhle, 2011) & (Silverstain dkk., 2005)

2.6.5 Gas Chromatography Mass Spectrometry (GC-MS)

Kromatografi gas adalah suatu proses pemisahan campuran menjadi komponen-komponennya oleh fasa gas yang bergerak melewati suatu lapisan serapan (sorben) yang stasioner. Kromatografi gas dibagi menjadi dua yaitu kromatografi gas cair (GLC) dimana pemisahannya didasari pada fasa gerak (*mobile phase*) yang membawa analit melewati kolom berwujud gas. Fasa gerak tersebut dapat melarutkan sampel analit dengan kepolaran sama. Fasa diam kromatografi gas berupa senyawa kimia dengan kepolaran tertentu yang menempel pada padatan bersifat inert pada dinding kapiler kolom umumnya adalah silika. Sedangkan untuk kromatografi gas padat (GSC) pada prinsipnya menggunakan permukaan fasa padat yang luas sebagai fasa stasioner dan fasa gerak yang sama dengan GLC (Basset dkk., 1994).

Dalam kromatografi gas, sampel diuapkan kemudian komponen-komponen teruapkan terpisah akibat adanya partisi antara fasa gerak gas dan fasa diam cair. Dalam metode pemisahan kromatografi sampel yang telah diuapkan dan diinjeksikan kedalam kolom kromatografi. Eluen dibawa dengan aliran gas inert sebagai fasa gerak. Berbeda sekali dengan kromatografi jenis lainnya, fasa gerak tidak berinteraksi dengan molekul analit. Fungsi fasa gerak hanyalah sebagai transport analit melewati kolom. Kombinasi dari kromatografi gas (GC) dan spektrofotometri massa (MS) akan menghasilkan instrumen yang ideal dalam memisahkan dan mendeteksi suatu sampel analit. Spektrofotometri massa dapat mengidentifikasi suatu spesies analit pada saat spesies keluar dari kolom kromatografi (Skoog dkk., 2007).



Gambar 2.14 Skema umum alat GC-MS

“Halaman ini sengaja dikosongkan”

BAB III

METODOLOGI PENELITIAN

3.1 Alat dan Bahan

3.1.1 Alat

Alat yang digunakan pada eksperimen ini antara lain adalah alat gelas dan alat non-gelas. Alat gelas berupa beaker glass, erlenmeyer, corong gelas, gelas ukur, pipet volume, pipet ukur, pipet tetes, pengaduk, kaca arloji, corong pisah dan reaktor *pyrex* 3000 mL yang dilengkapi dengan *baffle*. Sedangkan alat non-gelas berupa lampu UV 6 W Flourocent, *magnetic stirrer*, pH meter Cyberscan 510 Ion, *centrifuge*, tabung oksigen yang dilengkapi dengan regulator dan *flowmeter*, neraca analitik. Adapun instrumen yang digunakan untuk keperluan analisis adalah spektrofotometer UV-Vis Thermo, FT-IR dan GC-MS.

3.1.2 Bahan

Bahan-bahan dengan *grade* p.a. yang digunakan pada eksperimen ini meliputi 115942 *malachite green oxalate* (*Basic Green* 4, C.I. 42000) merupakan produk dari Merck. Katalis TiO_2 P-25 Degussa dengan ukuran partikel 22 nm nonpori, diameter pori 31,5 nm, S_{BET} 51 m^2/g prosentase 79% anatase dan 21% rutil. CH_3COOH dan NaOH adalah produk dari Cahaya Kimia *Laboratory Chemicals*. Gas oksigen disuplai oleh agen gas Morodadi dan aqua-demineralisasi. Klorofom-etanol disuplai dari Merk dan Na_2SO_4 anhidrat dari SAP Chemicals.

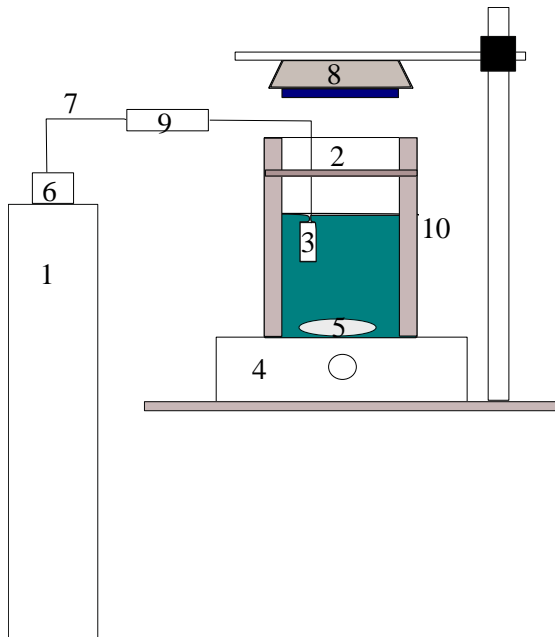
3.2 Prosedur Kerja

3.2.1 Pembuatan Kurva Standar

Pembuatan kurva standar *malachite green* (MG) dilakukan dengan cara pembuatan larutan induk 1000 ppm melalui pelarutan 1,407 gram padatan *malachite green* oksalat ke pelarut air hingga 1000 mL. Kemudian dari larutan induk MG 1000 ppm tersebut dibuat larutan MG dengan konsentrasi 0,5 sampai 6 ppm dengan interval 0,5 ppm. Keseluruhan absorbansi larutan dianalisis dengan menggunakan spektrofotometer UV-Vis pada panjang gelombang 618 nm.

3.2.2 Degradasi Fotokatalitik *Malachite Green*

Degradasi *malachite green* dilakukan di dalam reaktor berupa beaker gelas *pyrex* 3000 mL yang dilengkapi dengan *baffle*. Sebanyak 1000 mL larutan *malachite green* dimasukkan ke dalam reaktor dan ditambahkan serbuk TiO_2 100 mg/L larutan kemudian diaduk. Pengadukan dilakukan secara terus-menerus dengan menggunakan *magnetik stirer* berkecepatan konstan yaitu 3000 rpm/menit. Gas O_2 dialirkan ke dalam tabung melalui difuser yang terpasang pada selang, gas dialiri secara konstan dengan kecepatan 5 L/menit sebelum lampu dinyalakan sehingga larutan jenuh dengan O_2 . Derajat keasaman (pH) larutan diukur dengan menggunakan pH meter kemudian diatur keasaman pH larutan sesuai keinginan dengan penambahan CH_3COOH 10 % untuk pengurangan pH larutan serta NaOH 0,1 N untuk penambahan pH larutan. Larutan kemudian disinari lampu UV biru 6 Watt maksimal 360 menit dan dilakukan pengukuran konsentrasi dari absorbansi yang diperoleh dengan menggunakan spektrofotometer UV-Vis pada panjang gelombang 618 nm setiap 60 menit. Larutan sebelumnya dipisahkan dari partikel TiO_2 dengan menggunakan *centrifuge* berkecepatan 3000 rpm selama 5 menit. Secara umum skema alat digambarkan pada Gambar 3.1.



Gambar 3.1 Skema Alat

Keterangan : 1. Tabung gas oksigen

2. Reaktor *pyrex* 3000 mL

3. Difuser

4. Magnetik strirer

5. Stirer

6. Regulator tabung gas

7. Selang

8. Lampu UV 6Watt

9. *Flowmeter*

10. *Baffle*.

3.2.3 Penentuan Kinetika

Penentuan kinetika dilakukan untuk mendapatkan nilai orde, konstanta dan laju degradasi *malachite green* didapat melalui persamaan laju degradasi. Perhitungan laju reaksi oksidasi fotokatalitik *malachite green* (MG) didasari pada persamaan reaksi sebagai berikut:



Demikian maka laju reaksi secara umum dapat dituliskan:

$$-\frac{d[\text{MG}]}{dt} = k C_{\text{MG}}^m C_{\text{O}_2}^n \quad (3.2)$$

Karena O_2 selalu dibuat jenuh setiap saat (konstan), maka $k [\text{O}_2]$ dapat dianggap menjadi konstanta baru (k') yaitu:

$$-\frac{d[\text{MG}]}{dt} = k' C_{\text{MG}}^m \quad (3.3)$$

$$v = k' C_{\text{MG}}^m \quad (3.4)$$

Dengan melogaritmakan Persamaan 3.4 maka didapat persamaan:

$$\log v = m \log C_{\text{MG}} + \log k' \quad (3.5)$$

Hasil plot data $\log v$ terhadap $\log C_{\text{MG}}$ akan didapat persamaan yang ekivalen dengan $y = ax + b$, sehingga akan didapat nilai orde reaksi berupa m . Sedangkan intersep dari persamaan tersebut adalah nilai konstanta laju degradasi (k). Kinetika degradasi *malachite green* diamati setiap 60 menit dengan variasi konsentrasi awal larutan 20 ppm, 40 ppm dan 60 ppm pada kondisi pH awal larutan 5 dan 7.

3.2.4 Penentuan Prosentase Degradasi Fotokatalitik

Prosentase degradasi fotokatalitik dapat dihitung melalui persamaan:

$$\eta = \frac{C_0 - C_t}{C_0} 100 \% \quad (3.6)$$

Dimana C_0 adalah konsentrasi awal *malachite green*, C_t adalah konsentrasi *malachite green* saat t (menit tertentu) dan η adalah prosentase degradasi.

3.3 Pemisahan Senyawa dan Analisis

3.3.1 Ekstraksi Sampel

Sebanyak 10 mL sampel hasil degradasi dimasukkan ke dalam corong pisah lalu di tambah 50 mL kloroform. Campuran dikocok selama 10 menit lalu didiamkan beberapa saat. Kedua fasa dipisahkan, lapisan bawah berupa pelarut kloroform dan lapisan atas berupa aquos. Ekstraksi diulangi lagi dengan campuran sampel kloroform 1:5 (10:50 mL). Seluruh hasil ekstraksi dimasukkan ke dalam erlenmeyer 250 mL ditambah Na_2SO_4 anhidrat kemudian diaduk. Campuran ekstraksi dan padatan Na_2SO_4 kemudian dipisahkan dengan metode dekantasi. Filtrat dievaporasi pada suhu $65\text{--}70^\circ\text{C}$ hingga larutan tersisa sekitar $1/20$ dari larutan awal.

3.3.2 Analisis FTIR dan GC-MS

Sampel yang telah siap kemudian dianalisis dengan menggunakan beberapa instrumen seperti FTIR – 8400S Shimadzu dan GC-MS 6890N Agilent yang dilengkapi dengan kolom HP-5. Untuk analisis FT-IR sampel berupa cairan maka digunakan padatan KBr sebagai media analisis. Padatan KBr terlebih dahulu digerus hingga benar-benar halus dan dibentuk pelat tipis. Sampel ditetaskan ke pelat tipis KBr kemudian diletakkan ke dalam *holder* instrumen FTIR dan ditembak sinar infra merah. Sedangkan untuk analisis GC-MS sampel yang telah siap diinjeksi dengan program sebagai berikut:

Volume sampel	: 5 μL
Suhu kolom awal	: 50°C
Suhu kolom akhir	: 270°C

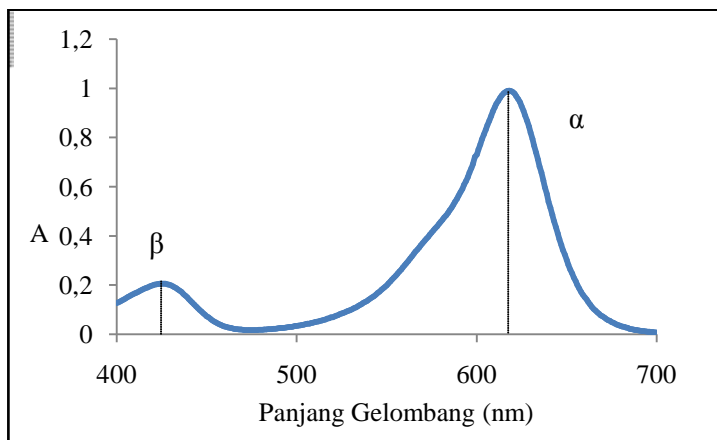
Holding	: 1 menit pada 105°C 1 menit pada 180°C 5 menit pada 230° C 7 menit pada 270°C
Laju panas permenit	: 50-105°C → 10°C/menit 105-180°C → 25°C/menit 180-230°C → 5°C/menit 230-270°C → 10°C/menit

BAB IV

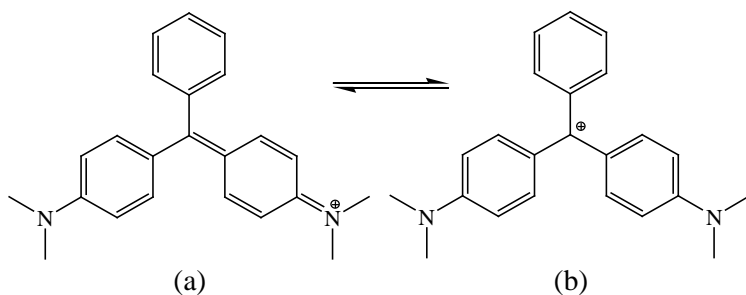
HASIL DAN PEMBAHASAN

4.1 Spektra UV-Vis *Malachite Green*

Kurva standar dibuat dengan cara memindai absorbansi larutan *malachite green* 6 ppm pada panjang gelombang cahaya tampak yaitu 400-700 nm. Pada daerah sinar tampak spektra *malachite green* menunjukkan dua puncak yaitu pada 618 nm dan 426 nm dalam pelarut air. Penjelasan mengenai spektra *malachite green* dapat dijelaskan melalui teori Ikatan Valensi dan teori Orbital Molekul, dimana kedua teori ini mampu merasionalisasikan hubungan antara struktur molekul dan warna senyawa selama hampir lebih dari 100 tahun.



Gambar 4.1 Spektra UV-Vis *malachite green*

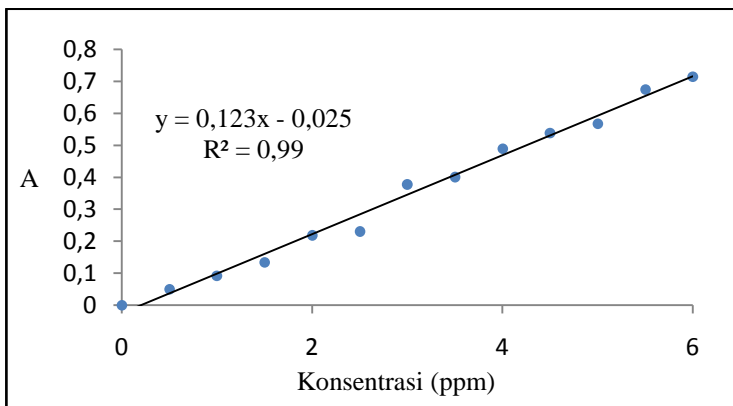


Gambar 4.2 Ilustrasi pendekatan teori Ikatan Valensi resonansi
malachite green

Gambar 4.2 adalah ilustrasi pendekatan teori Ikatan Valensi untuk resonansi *malachite green* dimana struktur (b) terdiri dari ion karbonium sebagai pusat gugus senyawa. Kemudian molekul terstabilkan dengan cara mendelokalisasi muatan positif menuju *p*-amino pada atom nitrogen dalam bentuk struktur (a). Bentuk-bentuk resonansi tersebut merupakan basis pada pewarna *malachite green* yaitu berupa pencampuran antara warna biru dan kuning menjadi hijau. Warna biru dinyatakan oleh struktur (a) berada pada panjang gelombang 618 nm dianggap sebagai puncak α dan warna kuning berupa struktur (b) pada panjang gelombang 426 nm dianggap sebagai puncak β . Diperkuat dengan pendekatan teori Orbital Molekul mengindikasikan bahwa puncak β merupakan transisi HOMO \rightarrow LUMO menghasilkan bentuk tereksitasi dengan densitas elektron tinggi pada atom pusat C. Sebaliknya, puncak β adalah bentuk transisi elektron dari orbital kedua, tepat berada di bawah HOMO \rightarrow LUMO menyebabkan densitas elektron pada gugus fenil tidak tersubstitusi berkurang (Christie, 2001) & (Gordon dan Gregory, 1987). Berdasarkan teori Orbital Molekul transisi puncak α memiliki energi lebih kecil dari pada energi untuk transisi puncak β sehingga panjang gelombang puncak β lebih besar dari pada panjang gelombang puncak β .

4.2 Kurva Standar

Kurva standar didapat melalui pengukuran absorbansi larutan *malachite green* 0-6 ppm dengan interval 0,5 ppm pada panjang gelombang 618 nm. Data absorbansi kemudian diplot dan dicari regresi linier yang ditunjukkan oleh Gambar 4.3. Persamaan kurva standar yang didapat adalah $y = 0,123x - 0,025$ dengan koreksi kemiringan garis $R^2 = 0,99$. Persamaan regresi linear setiap kurva memenuhi persamaan Lambert-Beer. Dengan memasukkan hasil absorbansi pengukuran setiap larutan sampel ke dalam persamaan regresi linear $y = 0,123x - 0,025$ maka akan didapat konsentrasi larutan-larutan tersebut. Dimana nilai y ekuivalen terhadap nilai absorbansi larutan dan nilai x ekuivalen terhadap nilai konsentrasinya.



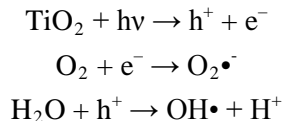
Gambar 4.3 Kurva standar *malachite green* pada panjang gelombang 618 nm

4.3 Pengaruh Konsentrasi Awal

Variasi konsentrasi awal pada percobaan ini antara lain 20, 40 dan 60 ppm. Saat degradasi larutan dijenuhkan dengan oksigen. Homogenitas campuran larutan dan partikel TiO_2 selama proses degradasi tetap dijaga dengan cara pengadukan secara

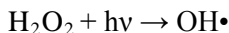
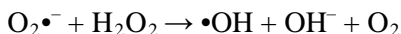
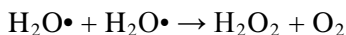
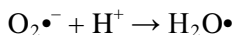
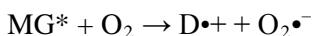
konstan. Penjenuhan gas O_2 berfungsi untuk meningkatkan konsentrasi anion reaktif superoksida ($\bullet O_2^-$) sehingga diharapkan akan memaksimalkan degradasi. *Baffle* pada reaktor degradasi berfungsi mengurangi *volume dead* saat pengadukan agar distribusi sinar UV lebih maksimal. Larutan dipisahkan dari partikulat TiO_2 dengan menggunakan *centrifuge*, pemisahan juga bertujuan untuk menghentikan reaksi fotokatalis yang mungkin masih berlangsung. Degradasi dilakukan selama 360 menit dan diamati setiap 60 menit. Sampel yang telah diambil terlebih dahulu diencerkan 10 kali dari sampel awal kemudian dianalisis dengan menggunakan spektrofotometer UV-vis. Data absorbansi senyawa setiap variasi waktu dikonversi ke dalam konsentrasi melalui persamaan kurva standar lalu ditentukan kembali konsentrasi sebenarnya. Pengamatan pengaruh konsentrasi awal terhadap prosentase degradasi dilakukan dengan cara membandingkan prosentase akhir degradasi masing-masing variasi konsentrasi awal.

Mekanisme degradasi fotokatalitik terkatalis TiO_2 dapat dijelaskan secara singkat sebagai berikut: elektron-elektron tereksitasi pada pita valensi dan pita konduksi saat suspensi TiO_2 tersinari UV dalam fasa aquos terbentuk, dapat langsung mereduksi pewarna. Reaksi lain yaitu berupa penyerangan elektron terhadap senyawa akseptor elektron seperti O_2 membentuk anion radikal superoksida yang kemudian menyerang pewarna. *Hole* pita valensi yang terbentuk akibat eksitasi elektron bermigrasi ke permukaan TiO_2 lalu mengoksidasi H_2O menghasilkan $OH\bullet$. Reaksi fotokatalitik terdapat pada larutan antara lain:



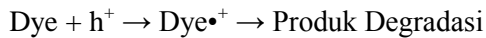
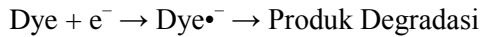
(Phoacharern, 2006)

Studi lain mengenai spesi aktif yang terlibat dalam degradasi *malachite green* menyatakan bahwa formasi derivatif monohidroksi terjadi sebagai konsekuensi pembentukan radikal hidroksi menyerang cincin aromatik. Terdapat tiga jalur reaksi degradasi melibatkan radikal hidroksi antara lain penyerangan gugus *N,N*-dimetilamin, atom karbon pusat trifenilmetan dan cincin fenil. Hidroksi radikal hasil dari fotoinduksi dalam larutan *malachite green* yang dijenuhkan dengan gas oksigen telah dipelajari melalui reaksi-reaksi kimia sebagai berikut



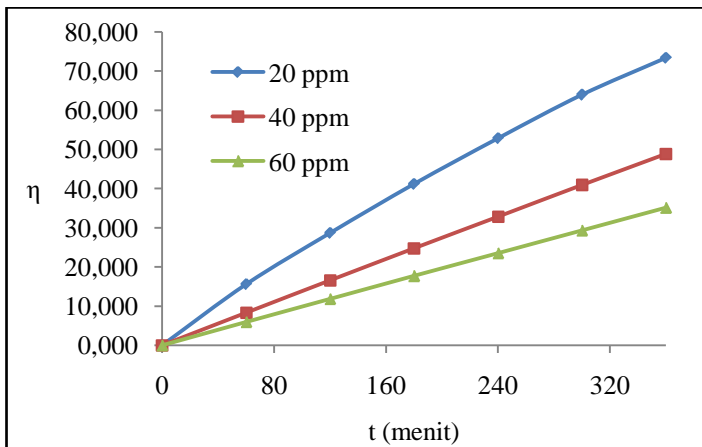
(Pérez-Estrada dkk., 2008)

Jumlah foton yang sampai ke permukaan katalis semakin sedikit seiring meningkatnya konsentrasi pewarna, mengakibatkan semakin sedikit pula terbentuknya radikal hidroksi (OH^{\bullet}). Karena penurunan jumlah OH^{\bullet} maka akan dibutuhkan agen pengoksidasi molekul untuk mendegradasi pewarna. Beberapa peneliti sebelumnya mengajukan model degradasi molekul pewarna dimana terjadi degradasi pewarna secara langsung oleh elektron tereksitasi (e^-). Oksidasi langsung oleh *hole* (h^+) juga dilaporkan berperan dalam degradasi pewarna. Namun, seiring kenaikan konsentrasi pewarna maka akan mengakibatkan terjadinya penurunan aktivasi katalis. Hal ini menyebabkan semakin sedikit jumlah elektron (e^-) yang terbentuk untuk reduksi langsung pewarna dan semakin sedikit pula *hole* (h^+) tersedia didalam sistem. Penurunan jumlah elektron dan *hole* akan mengarahkan kepada penghambatan degradasi. Adapun persamaan reaksi langsung antara pewarna, elektron dan *hole* sebagai berikut:



(Tang dan Chen, 2008)

Hasil pada percobaan ini menunjukkan prosentase degradasi maksimal pada konsentrasi 20 ppm yaitu sebesar 74,167 %. Prosentase semakin menurun dengan bertambahnya konsentrasi awal pewarna yang dipaparkan pada Gambar 4.4. Fakta ini membuktikan bahwa semakin sedikitnya transparansi larutan jika konsentrasi pewarna semakin tinggi, sehingga semakin sedikit pula cahaya yang dapat menembus larutan. Dengan demikian, jumlah foton akan semakin sedikit yang sampai ke permukaan partikel katalis mengarahkan kepada penghambatan degradasi pewarna.

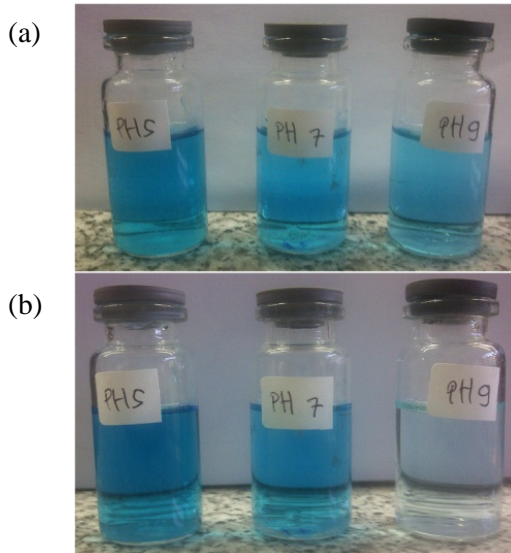


Gambar 4.4 Pengaruh konsentrasi awal terhadap prosentase degradasi pada pH 7

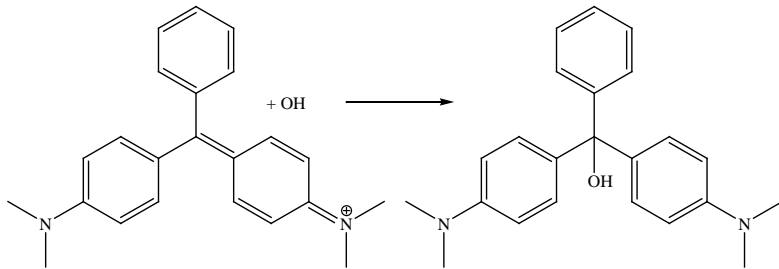
4. 4 Pengaruh pH

Salah satu kondisi yang mempengaruhi degradasi fotokatalitik adalah pH. Umumnya prosentase degradasi akan meningkat seiring meningkatnya pH larutan (Mehrotra dkk.,

2003). Pada penelitian ini telah diamati pengaruh pH terhadap kecepatan degradasi *malachite green* pada keadaan asam dan netral. Pengamatan keadaan basa tidak memungkinkan dalam percobaan ini sebab kation *malachite green* akan cenderung membentuk basa *malachite green* jika kadar OH^- larutan tinggi. Bentuk basa *malachite green* merupakan senyawa yang tidak berwarna sehingga akan menurunkan nilai absorbansi pada analisis spektrofotometer UV-Vis mengakibatkan ketidakakuratan data (Trotman, 1970). Perubahan warna *malachite green* pada pH lebih besar dari 7 ditunjukkan oleh Gambar 4.5. Reaksi antara kation *malachite green* dan OH^- ditunjukkan oleh Gambar 4.6.



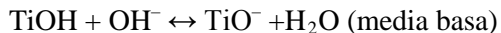
Gambar 4.5 Perubahan warna *malachite green* pada pH tinggi, awal (a) dan 10 menit (b)



Gambar 4.6 Reaksi pembentukan basa *malachite green*

pH diatur dengan penambahan asam asetat 10% atau NaOH 0,1 N kemudian diukur dengan menggunakan pH meter. Larutan yang sudah diatur pH-nya kemudian didegradasi di dalam reaktor yang dilengkapi dengan *baffle* lalu dipisahkan dari partikulat TiO_2 . Pengamatan absorbansi sampel dilakukan setiap 60 menit selama 360 menit dengan cara pengenceran 10 kali sampel awal. Data kemudian dikonversi ke dalam konsentrasi melalui persamaan kurva standar lalu ditentukan konsentrasi sebenarnya. Pengaruh pH terhadap kecepatan degradasi *malchite green* diamati dengan cara membandingkan prosentase degradasi pada pH 5 (asam) dan pH 7 (netral).

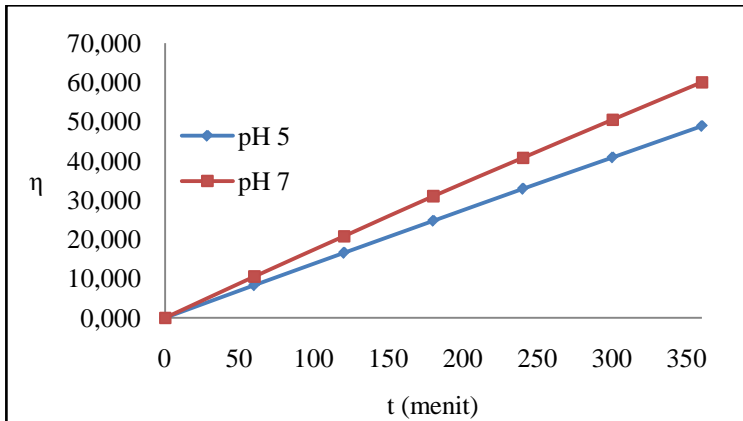
Interpretasi mengenai pengaruh pH pada efisiensi degradasi fotokatalitik pewarna memiliki beberapa peran. Pertama, pH larutan dapat mempengaruhi keadaan ionisasi permukaan TiO_2 . Permukaan partikel akan bermuatan positif jika media bersifat asam dan bermuatan negatif jika media bersifat basa sesuai dengan reaksi berikut.



Perubahan pH larutan akan mempengaruhi adsorpsi pewarna ke permukaan partikel TiO_2 , kecedrungan ini merupakan faktor penting pada oksidasi fotokatalitik. Kedua, radikal hidroksi yang terbentuk akibat reaksi antara ion hidroksi dan hole. *Hole*

diindikasikan sebagai spesi oksidasi terbesar pada pH rendah, sedangkan radikal hidroksi merupakan spesi oksidasi pendominan pada pH netral dan basa. Ketiga, partikulat TiO_2 mampu membentuk gumpalan pada keadaan asam dan luas permukaan tersedia untuk pengadsorpsian pewarna dan foton akan semakin sedikit (Akpan dan Hameed, 2009).

Pengaruh pH terhadap degradasi *malachite green* disajikan oleh Gambar 4.7. Prosentase degradasi menunjukkan perbedaan signifikan pada konsentrasi awal 40 ppm. Sebesar 60,021% *malachite green* terdegradasi pada pH 7 sedangkan pada pH 5 sebesar 48,858%. Hal ini disebabkan oleh tiga faktor, keamfoteran TiO_2 yang bermuatan negatif pada keadaan basa menyebabkan adsorpsi pewarna *malachite green* lebih maksimal, karena pewarna *malachite green* merupakan pewarna kationik. Faktor kedua, radikal hidroksil yang merupakan spesi oksidasi pendominan pada keadaan basa memiliki kemampuan mendegradasi pewarna lebih baik dari pada *hole*. Faktor terakhir, penurunan luas permukaan TiO_2 pada keadaan asam akibat pembentukan gumpalan partikulat TiO_2 itu sendiri.



Gambar 4.7 Pengaruh pengaturan pH terhadap prosentase degradasi pada konsentrasi awal 40 ppm

4.5 Kinetika

Penentuan kinetika degradasi fotokatalitik *malachite green* mengikuti Persamaan Reaksi (3.1), dimana persamaan reaksi tersebut didasari oleh Persamaan (3.3) yang menyatakan laju pengurangan konsentrasi *malachite green* setiap 60 menit dengan waktu degradasi hingga 360 menit. Persamaan (3.5) analog dengan garis lurus $y = ax + b$, dengan a sebagai orde reaksi, $\log C$ merupakan konsentrasi rata-rata penurunan kadar *malachite green* sebagai x , $\log v$ sebagai y dan $\log k$ sebagai b (konstanta laju reaksi). Data absorbansi dan konsentrasi pada variasi konsentrasi awal 20 ppm dan pH 7 dipaparkan oleh Tabel 4.1. Keseluruhan nilai C , $\log C$, v dan $\log v$ pada variasi konsentrasi awal 20 ppm dan pH 7 dipaparkan oleh Tabel 4.2

Tabel 4.1 Absorbansi dan Konsentrasi pada Variasi Konsentrasi Awal 20 ppm dan pH 7

t (menit)	A	$C_{1/10}$ (ppm)	C (ppm)
0	0,215	1,951	19,512
60	0,179	1,659	16,585
120	0,145	1,382	13,821
180	0,115	1,138	11,382
240	0,086	0,902	9,024
300	0,060	0,689	6,889
360	0,037	0,504	5,041

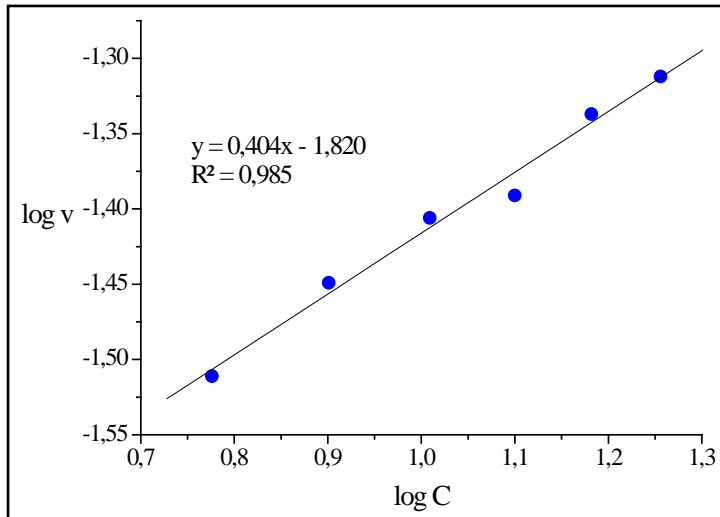
* $C_{1/10}$ = Konsentrasi setelah pengenceran

C = Konsentrasi sebelum pengenceran

Tabel 4.2 Nilai C, log C, v dan log v

C	log C	v	log v
18,049	1,256	0,049	-1,312
15,203	1,182	0,046	-1,337
12,602	1,100	0,041	-1,391
10,203	1,009	0,039	-1,406
7,957	0,901	0,036	-1,449
5,965	0,776	0,031	-1,511

Setelah keseluruhan variasi x dan y diperoleh maka kedua data diplot dan didapat persamaan $y = 0,0404 x - 1,82$. Grafik plot antara log C dan log v dipaparkan pada Gambar 4.8.



Gambar 4.8 Grafik plot antara log v dan log C, pada konsentrasi awal 20 ppm dan pH 7

Berdasarkan persamaan garis lurus grafik diatas maka didapat nilai m (orde reaksi) yaitu sebesar 0,0404. Nilai k (konstanta laju reaksi) adalah nilai inverse dari b pada persamaan garis lurus, maka didapat nilai konstanta laju sebesar 0,015 ppm/menit dengan laju degradasi sebesar 0,0169 ppm/menit didapat melalui Persamaan (3.4). Keseluruhan perhitungan laju degradasi disajikan oleh Tabel 4.3. Dari data laju degradasi terhadap pH maka dapat disimpulkan bahwa perubahan pH dapat mengubah laju degradasi tetapi tidak mengubah konstanta laju reaksi.

Tabel 4.3 Laju Degradasi *Malachite Green*

pH	C Awal (ppm)	v (ppm/menit)
5	20	0,0169
	40	0,0174
	60	0,0177
7	20	0,0169
	40	0,0174
	60	0,0177

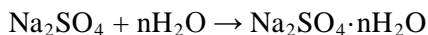
4.6 Analisis Instrumen

4.6.1 Preparasi Sampel

Preparasi sampel sebelum dan sesudah degradasi dengan cara ekstraksi cair-cair dilakukan untuk perolehan kembali senyawa yang terkandung di dalam sampel. Pemilihan klorofom sebagai pengeksrak dengan pertimbangan bahwa pengeksrak tidak saling terlarut dengan fasa aquos sebagai sampel, tidak saling bereaksi dengan fasa aquos, memiliki perbedaan densitas dan titik didih yang signifikan dengan fasa aquos, serta pengeksrak mampu melarutkan senyawa yang terkandung di dalam fasa aquos.

Sebanyak 10 mL sampel dimasukkan ke dalam corong pisah dan kemudian ditambah 50 mL kloroform sebagai pengeksrak. Kloroform merupakan pelarut campuran etanol dengan perbandingan 9:1. Campuran kloroform dan etanol digunakan sebab kloroform murni merupakan senyawa yang volatil dan berbahaya jika terhirup. Campuran dikocok selama 10 menit dengan tujuan memaksimalkan distribusi senyawa ke dalam pelarut organiknya. Setelah dikocok, campuran didiamkan beberapa saat hingga terpisah dengan sempurna. Kloroform memiliki densitas yang lebih besar dari pada air yaitu $1,48 \text{ g/cm}^3$ sehingga kloroform berada di lapisan bawah. Kedua fasa dipisahkan dan diulangi ekstraksi sekali lagi untuk mendapatkan hasil ekstraksi yang lebih maksimal.

Keseluruhan hasil ekstraksi dimasukkan ke dalam erlenmeyer dan ditambahkan dengan Na_2SO_4 . Penambahan Na_2SO_4 berfungsi sebagai penyerap sisa-sisa air yang ikut masuk kedalam pelarut organik setelah pemisahan. Senyawa ini mampu membentuk formasi anhidratnya jika di lingkungan sekitar senyawa mengandung air yang mengikuti persamaan reaksi sebagai berikut:



Campuran diaduk sehingga Na_2SO_4 dapat terdistribusi ke seluruh cairan dan menyerap air dengan maksimal. Campuran kemudian didiamkan beberapa saat dan kemudian didekantasi agar filtrat terpisah dari residunya. Filtrat kemudian diuapkan hingga 1/20 kali larutan awal agar senyawa yang terkandung dalam pelarut organik lebih pekat lalu dapat dilakukan analisis selanjutnya.

4.6.2 Spektrofotometer UV-vis

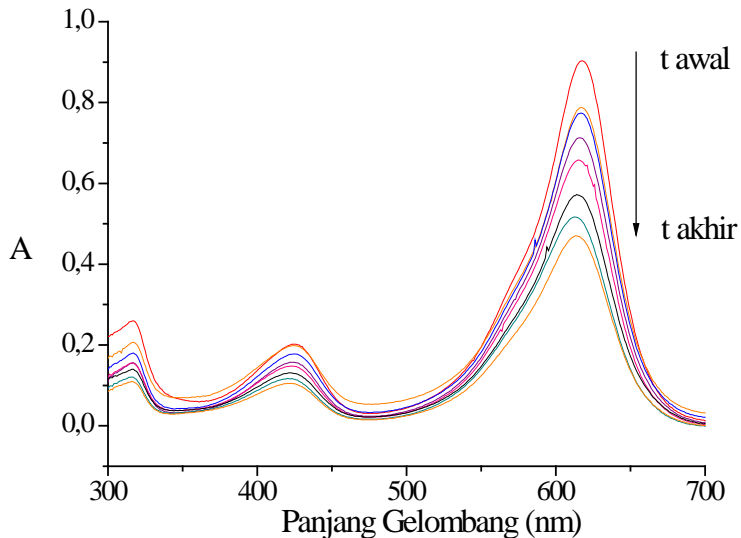
Analisis spektra UV-vis dilakukan dengan tujuan mengetahui spektra larutan *malachite green* pada setiap variasi waktu. Analisis spektra dilakukan dengan cara memindai absorbansi larutan sampel pada panjang gelombang 300 – 700 nm. Gambar 4.9 memaparkan perbandingan perubahan warna

setiap variasi waktu. Hal ini secara umum mengindikasikan bahwa kation *malachite green* telah terdegradasi menjadi senyawa lain yang memiliki struktur lebih sederhana. Pemudaran warna *malachite green* setelah didegradasi disebabkan oleh hilangnya gugus kromofor pada saat pemecahan struktur pewarna *malachite green* yang kompleks.



Gambar 4.9 Perubahan warna *malachite green* sebelum dan sesudah degradasi setelah pengenceran 10 kali

Hasil analisis spektra setiap sampel pada variasi waktu menunjukkan bahwa absorbansi larutan pada puncak panjang gelombang maksimal terus menurun seiring bertambahnya waktu degradasi. Penurunan absorbansi ini, memperkuat kemungkinan bahwa pewarna *malachite green* telah terdegradasi menjadi senyawa yang lebih sederhana. Saat penembakkan sinar UV dan sinar tampak setiap senyawa akan mengadsorpsi jumlah energi tertentu agar elektron dapat tereksitasi. Eksitasi elektron tersebut akan memancarkan panjang gelombang yang khas. Terpecahnya struktur senyawa pewarna menjadi senyawa lain juga akan mengubah jumlah energi yang dibutuhkan elektron untuk tereksitasi sehingga akan menampilkan panjang gelombang yang berbeda pada spektra UV-vis. Hasil analisis spektra UV-vis ditunjukkan oleh Gambar 4.10.



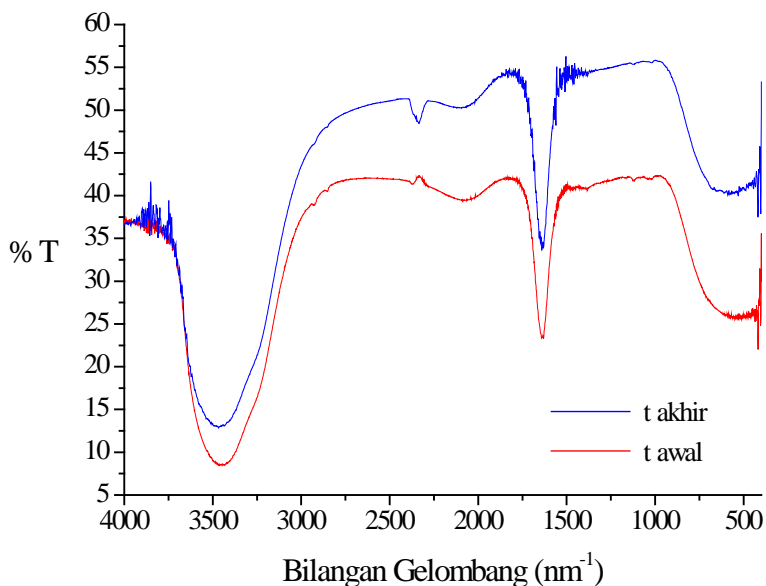
Gambar 4.10 Analisis spektra Uv-vis degradasi *malachite green*

4.6.3 Spektroskopi *Furrier Transform-Infra Red* (FT-IR)

Analisis FT-IR bertujuan untuk mengetahui gugus-gugus fungsi yang terdapat di dalam sampel. Spektra FT-IR sebelum dan sesudah degradasi ditunjukkan oleh Gambar 4.11. Spektra pada saat *t awal* memunculkan puncak tajam pada bilangan gelombang $581,5\text{ cm}^{-1}$, $1632,67\text{ cm}^{-1}$ dan $3435,95\text{ cm}^{-1}$. Munculnya puncak di daerah bilangan gelombang $900\text{-}500\text{ cm}^{-1}$ merupakan vibrasi *bending out of plane* C-H senyawa aromatik, untuk daerah bilangan gelombang 1600 cm^{-1} menunjukkan keberadaan ikatan C=C aromatik. Berdasarkan kemunculan puncak pada bilangan-bilangan gelombang tersebut, besar kemungkinan senyawa yang terdapat di dalam sampel adalah senyawa aromatik. Sesuai dengan struktur senyawa *malachite green* yang memiliki 3 gugus aromatik oleh sebab itulah, *malachite green* dikelompokkan sebagai pewarna triarilmetan. Terdapat ikatan N-C dalam struktur *malachite green* yang tidak terdeteksi pada spektra, hal ini disebabkan lemahnya vibrasi C-N

dibandingkan dengan vibrasi aromatik. Adapun puncak lebar pada bilangan gelombang $3435,95\text{ cm}^{-1}$ merupakan puncak vibrasi O-H milik air.

Untuk spektra pada t akhir memunculkan puncak yang tidak jauh berbeda yaitu pada $609,46\text{ cm}^{-1}$, $1632,42\text{ cm}^{-1}$ dan $3458,13\text{ cm}^{-1}$. Perbedaan antara kedua spektra hanya prosentase transmittan saja. Transmittan setiap puncak mengalami peningkatan yang menandakan intensitas setiap gugus fungsi mengalami penurunan. Sebaliknya dari kemunculan puncak spektra FT-IR dapat disimpulkan bahwa hampir tidak terdapat perubahan gugus fungsi baik sebelum ataupun sesudah degradasi. Persamaan ini dapat dikarenakan rendahnya konsentrasi produk jika dibandingkan dengan senyawa awalnya.



Gambar 4.11 Hasil analisis FT-IR

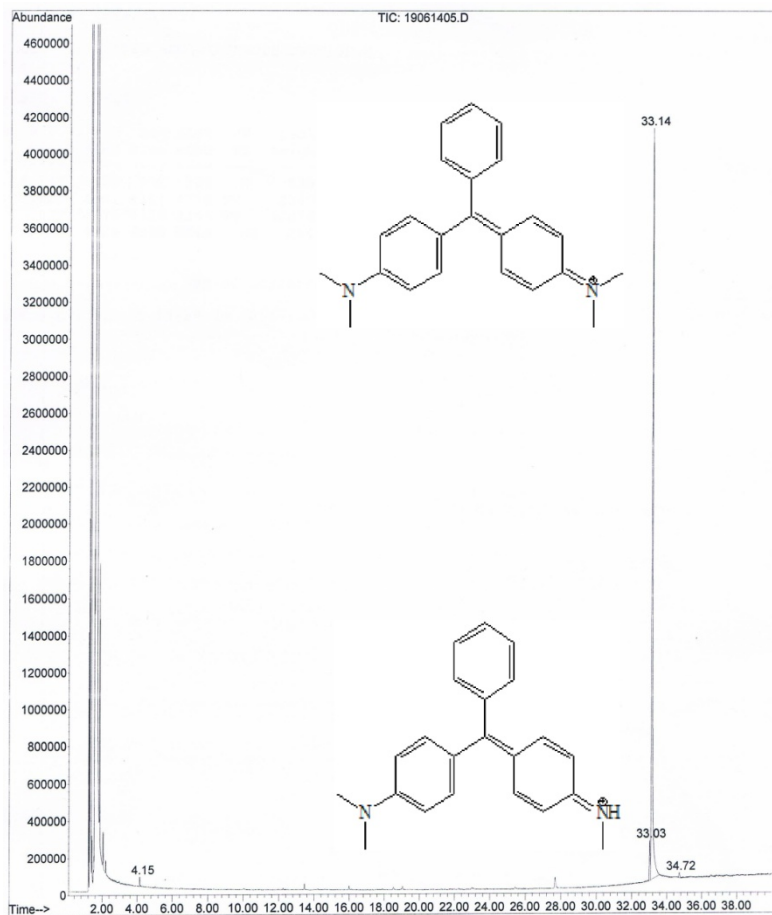
4.6.4 Gas Chromatography Mass Spectrometry (GC-MS)

Analisis dengan menggunakan GC-MS dilakukan untuk membandingkan kromatogram sebelum dan sesudah degradasi dan mengetahui produk yang terbentuk setelah degradasi. Kromatogram hasil analisis sampel saat t awal degradasi menunjukkan 3 waktu retensi yaitu pada 33,023 menit, 33,137 menit dan 34,719 menit yang ditunjukkan oleh Gambar 4.12. Berdasarkan *data base* komersial Wiley275 waktu retensi 33,137 menit memiliki nilai m/z 330 merupakan waktu retensi milik *malchite green* (a), waktu retensi lain yaitu pada 34,719 menit dengan nilai m/z 329 diindikasikan sebagai isotop dari *malachite green*. Waktu retensi 33,302 menit merupakan waktu retensi senyawa derivatif *malachite green* dengan m/z 316 yang mengalami pemutusan metil pada gugus N^+ (b) dengan nama IUPAC *N*-[4-[[4-(dimetilamino)-fenil]fenilmetilen]-2,5-sikloheksadiena-1-liden]-*N*-metilmetanaminium. Senyawa ini bersifat cukup stabil sehingga mampu terdeteksi oleh GC-MS.

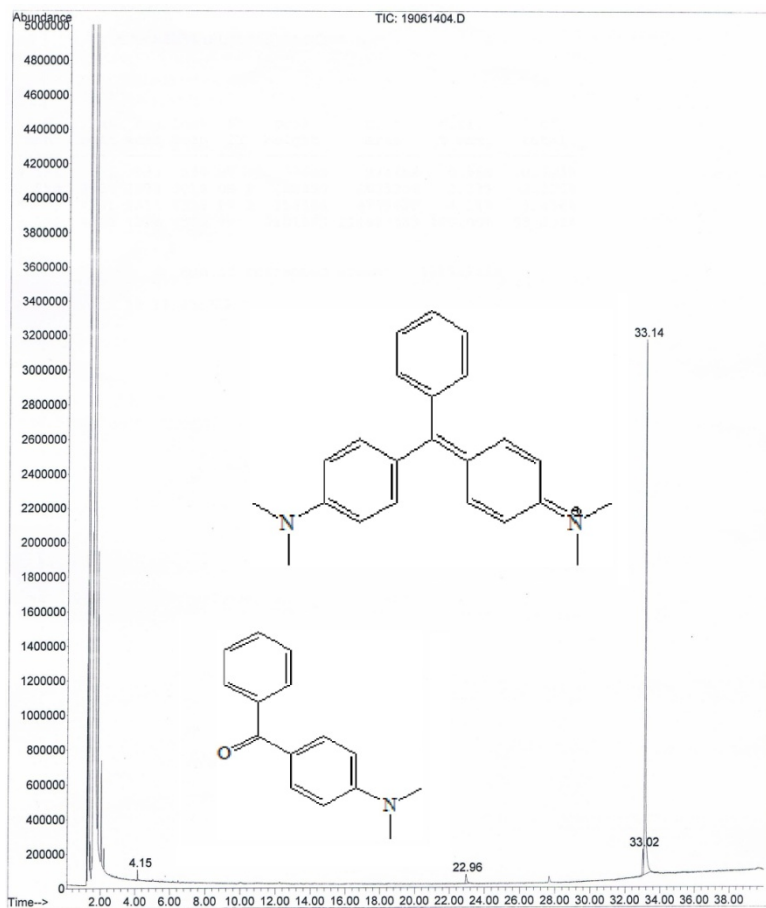
Sedangkan kromatogram hasil analisis sampel saat t akhir, mengalami penambahan pada waktu retensi 22,958 menit ditunjukkan oleh Gambar 4.13. Senyawa yang muncul pada waktu retensi tersebut memiliki nilai m/z 225 (c) yang berdasarkan *data base* komersial Wiley 275 adalah senyawa dengan nama IUPAC 4-*N,N*-dimetilaminobenzofenon. Senyawa tersebut mengalami pemutusan pada atom pusat C yaitu gugus fenil tersubstitusi amina. Keseluruhan struktur senyawa dapat dikonfirmasi melalui fragmentasi masa molekul. Umumnya pemotongan ikatan pada fragmentasi yaitu berupa pemutusan pgugus fenil $[C_6H_5]^+$ dan gugus *N,N*-dimetilaminofenil $[C_6H_5N(CH_3)_2]^+$. Ringkasan fragmentasi dari senyawa terdeteksi GC-MS dirangkum pada Tabel 4.4. Berdasarkan hasil kromatogram tersebut didapat persamaan reaksi disajikan oleh Gambar 4.14.

Tabel 4.4 Waktu Retensi dan Informasi Spektra MS dari Degradasi *Malachite Green*

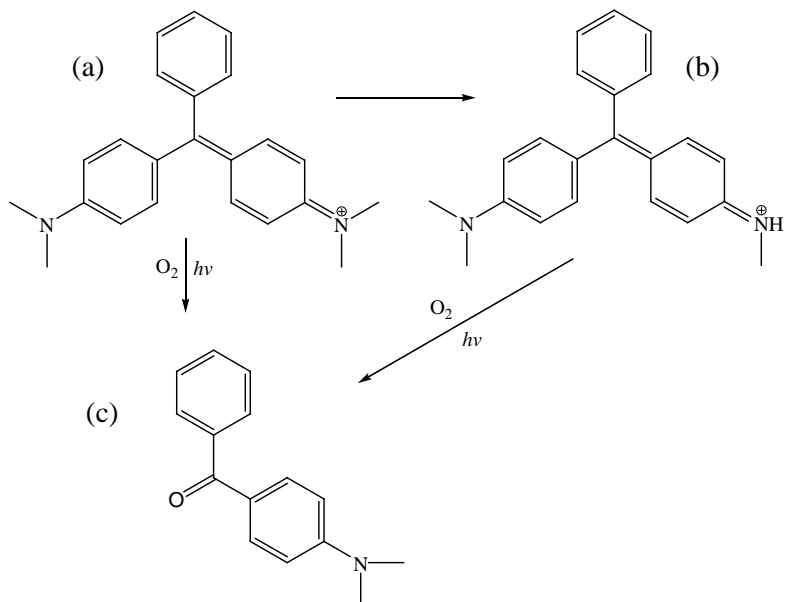
Waktu Retensi (Menit)	Berat Molekul	Fraksinasi Utama (m/z)
22,958	225	225 $[M]^+$, 148 $[C_6H_5N(CH_3)_2CO]^+$, 105 $[C_6H_5CO]^+$, 77 $[C_6H_5]^+$, 28 $[C_2H_5]^+$
33,023	316	316 $[M]^+$, 239 $[C((C_6H_5)N(CH_3)_2((C_6H_4)NHCH_3)]^+$, 194 $[C(C_6H_5)(C_6H_4)NHCH_3]^+$, 28 $[C_2H_5]^+$
33,137	330	330 $[M]^+$, 253 $[C(C_6H_5N(CH_3)_2)(C_6H_4N(CH_3)_2)]^+$, 210 $[C(C_6H_4N(CH_3)_2)]^+$
34,719	329	329 $[M]^+$, 207 $[C(C_6H_5)(C_6H_4)N(CH_3)_2]^+$, 28 $[C_2H_5]^+$



Gambar 4.12 Kromatogram sampel pada saat t awal



Gambar 4.13 Kromatogram sampel pada saat t akhir



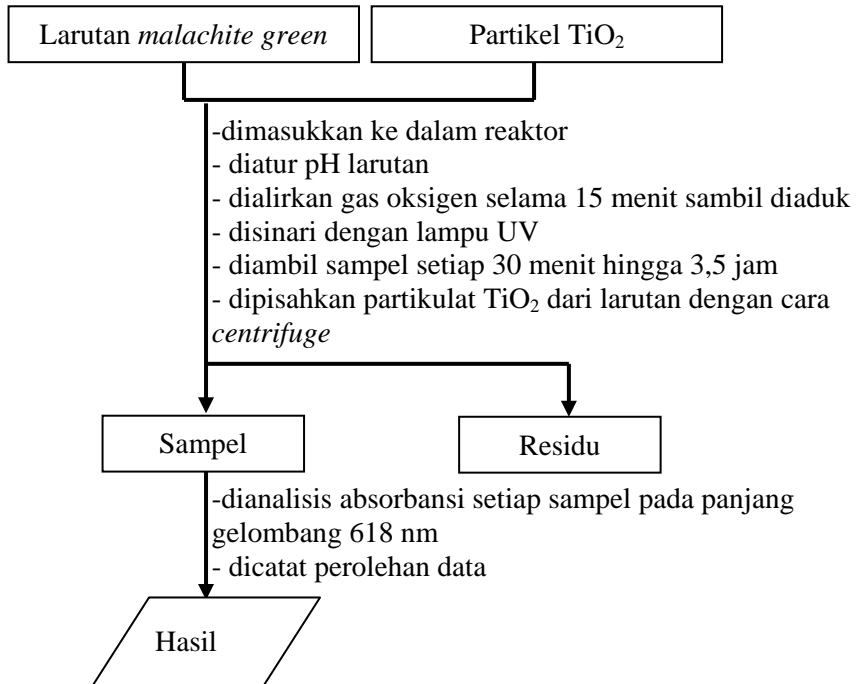
Gambar 4.14 Keseluruhan reaksi degradasi *malacite green*

“Halaman ini sengaja dikosongkan”

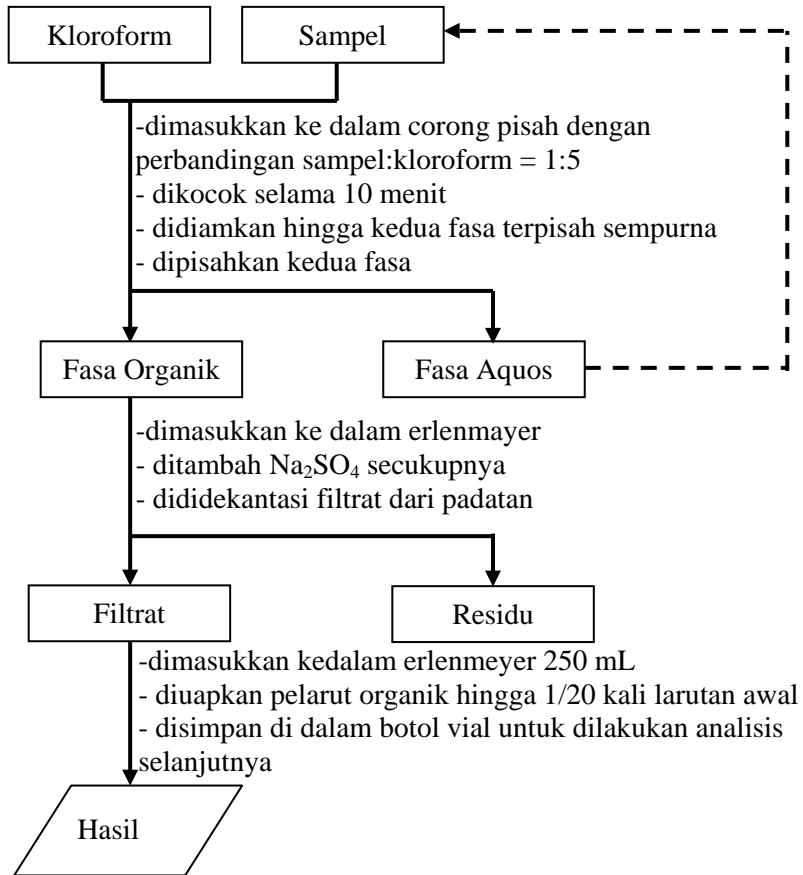
LAMPIRAN A

SKEMA KERJA

1. Degradasi *Malachite green*



2. Ekstraksi Sampel



LAMPIRANB

KURVA STANDAR

Pembuatan larutan kurva standar dilakukan dengan cara pengenceran dari larutan induk 10 ppm. Data untuk pembuatan kurva standar yaitu berupa absorbansi larutan *malachite green* dari 0 ppm hingga 0 ppm pada panjang gelombang 618 nm. Absorbansi diukur sebanyak tiga kali antara lain sebagai berikut:

Tabel C Data Absorbansi untuk Kurva Standar

C (ppm)	A ₁	A ₂	A ₃	A'
6	0,715	0,715	0,715	0,715
5,5	0,675	0,677	0,673	0,675
5	0,569	0,568	0,567	0,568
4,5	0,539	0,539	0,539	0,539
4	0,48	0,5	0,49	0,49
3,5	0,39	0,4	0,41	0,4
3	0,376	0,378	0,377	0,377
2,5	0,233	0,231	0,226	0,23
2	0,218	0,215	0,221	0,218
1,5	0,132	0,134	0,136	0,134
1	0,09	0,094	0,092	0,092
0,5	0,04	0,05	0,06	0,05
0	0	0	0	0

*A' = Konsentrasi rata-rata

A₂ = Pengukuran ke-2

A₁ = Pengukuran ke-1

A₃ = Pengukuran ke-3

LAMPIRAN C

PENGUKURAN ABSORBANSI DAN PENENTUAN KONSENTRASI SAMPEL

Penentuan absorbansi larutan dilakukan dengan menggunakan spektrofotometer Uv-vis pada panjang gelombang 618 nm. Larutan sampel terlebih dahuludiencerkan sepuluh kali larutan awal sebelum pengukuran absorbansi sebagai data untuk penentuan konsentrasi. Data absorbansi kemudian dikonversi melalui persamaan kurva standar. Absorbansi diukur sebanyak tiga kali, data-data yang didapat antara lain:

Tabel D.1 Data Absorbansi dan Konsentrasi untuk Konsentrasi Awal 20 ppm pada pH 5

t (menit)	A ₁	A ₂	A ₃	A'	C _{1/10} (ppm)	C (ppm)
0	0,218	0,22	0,219	0,219	1,984	19,84
60	0,18	0,183	0,18	0,181	1,675	16,75
120	0,149	0,149	0,149	0,149	1,415	14,15
180	0,119	0,117	0,119	0,119	1,167	11,67
240	0,091	0,092	0,087	0,090	0,935	9,35
300	0,064	0,063	0,062	0,063	0,715	7,15
360	0,04	0,041	0,039	0,040	0,528	5,285

*A' = Konsentrasi rata-rata A₂ = Pengukuran ke-2

A₁ = Pengukuran ke-1 A₃ = Pengukuran ke-3

C_{1/10} = Konsentrasi setelah pengenceran

C = Konsentrasi sebelum pengenceran

Tabel D.2 Data Absorbansi dan Konsentrasi untuk Konsentrasi Awal 40 ppm pada pH 5

t (menit)	A ₁	A ₂	A ₃	A'	C _{1/10} (ppm)	C (ppm)
0	0,466	0,467	0,462	0,465	4,056	40,56
60	0,424	0,4246	0,424	0,424	3,630	36,30
120	0,385	0,384	0,383	0,384	3,213	32,12
180	0,343	0,117	0,572	0,344	2,800	28,00
240	0,303	0,305	0,304	0,304	2,401	24,01
300	0,266	0,265	0,263	0,265	2,008	20,08
360	0,227	0,225	0,225	0,226	1,622	16,22

Tabel D.3 Data Absorbansi dan Konsentrasi untuk Konsentrasi Awal 60 ppm pada pH 5

t (menit)	A ₁	A ₂	A ₃	A'	C _{1/10} (ppm)	C (ppm)
0	0,708	0,71	0,709	0,709	5,992	59,92
60	0,664	0,667	0,665	0,665	5,636	56,36
120	0,622	0,623	0,621	0,622	5,281	52,81
180	0,578	0,576	0,583	0,579	4,927	49,27
240	0,538	0,536	0,535	0,536	4,574	45,74
300	0,493	0,492	0,496	0,494	4,222	42,22
360	0,454	0,451	0,448	0,451	3,871	38,71

Tabel D.4 Data Absorbansi dan Konsentrasi untuk Konsentrasi Awal 20 ppm pada pH 7

t (menit)	A ₁	A ₂	A ₃	A'	C _{1/10} (ppm)	C (ppm)
0	0,213	0,215	0,217	0,215	1,984	19,84
60	0,179	0,178	0,18	0,179	1,675	16,75
120	0,144	0,1446	0,146	0,145	1,415	14,15
180	0,119	0,117	0,109	0,115	1,167	11,67
240	0,085	0,082	0,091	0,086	0,935	9,35
300	0,06	0,06	0,059	0,060	0,715	7,15
360	0,04	0,037	0,034	0,037	0,528	5,285

Tabel D.5 Data Absorbansi dan Konsentrasi untuk Konsentrasi Awal 40 ppm pada pH 7

t (menit)	A ₁	A ₂	A ₃	A'	C _{1/10} (ppm)	C (ppm)
0	0,476	0,474	0,472	0,474	3,984	39,84
60	0,424	0,417	0,424	0,422	3,652	36,52
120	0,373	0,372	0,365	0,370	3,324	33,24
180	0,32	0,319	0,319	0,319	2,999	29,99
240	0,271	0,272	0,268	0,270	2,675	26,75
300	0,221	0,22	0,225	0,222	2,356	23,56
360	0,174	0,174	0,175	0,174	2,038	20,38

Tabel D.6 Data Absorbansi dan Konsentrasi untuk Konsentrasi Awal 60 ppm pada pH 7

t (menit)	A ₁	A ₂	A ₃	A'	C _{1/10} (ppm)	C (ppm)
0	0,71	0,71	0,716	0,712	5,967	59,67
60	0,666	0,674	0,665	0,668	5,613	56,13
120	0,625	0,623	0,626	0,625	5,261	52,61
180	0,583	0,58	0,580	0,581	4,912	49,12
240	0,538	0,536	0,539	0,538	4,563	45,63
300	0,494	0,493	0,496	0,494	4,216	42,16
360	0,455	0,451	0,448	0,451	3,871	38,71

LAMPIRAN D

PROSENTASE DEGRADASI

Prosentase degradasi dihitung dengan persamaan sebagai berikut:

$$\eta = \frac{C_0 - C_t}{C_C} 100 \%$$

$$\eta = \frac{19,837 - 19,837}{19,837} 100 \%$$

$$\eta = 0 \%$$

Dengan demikian didapat data sebagai berikut:

Tabel E.1 Prosentase degradasi pada pH 5

t (menit)	η (20 ppm)	η (40 ppm)	η (60 ppm)
0	0,000	0,000	0,000
60	15,574	8,343	5,935
120	28,689	16,572	11,831
180	41,188	24,737	17,688
240	52,869	32,857	23,528
300	63,934	40,878	29,345
360	73,361	48,858	35,129

Tabel E.2 Tabel E.1 Prosentase degradasi pada pH 7

t (menit)	η (20 ppm)	η (40 ppm)	η (60 ppm)
0	0,000	0,000	0,000
60	15,000	10,501	5,940
120	29,167	20,793	11,873
180	41,667	30,967	17,777
240	53,750	40,809	23,671
300	64,691	50,499	29,545
360	74,167	60,021	35,392

LAMPIRAN E

KINETIKA

Penentuan kinetika yaitu penentuan orde degradasi dan konstanta laju degradasi dilakukan dengan cara pengolahan data konsentrasi yang didapat dari nilai absorbansi. Data-data tersebut diolah untuk dicari nilai ordenya, yaitu dengan menentukan nilai logaritma konsentrasi rata-rata sebagai berikut:

$$C' = \frac{C_0 + C_1}{2}$$

$$C' = \frac{19,512 + 16,585}{2}$$

$$C' = 18,049 \text{ ppm}$$

$$\log C' = \log 18,049$$

$$\log C' = 1,256$$

Penentuan nilai laju degradasi dan logaritmanya mengikuti persamaan sebagai berikut:

$$v = \frac{C_0 - C_t}{60}$$

$$v = \frac{19,512 - 16,585}{60}$$

$$v = 0,049 \text{ ppm/menit}$$

$$\log v = \log 0,049$$

$$\log v = -1,312$$

Berdasarkan perhitungan diatas maka didapat nilai x sebagai $\log C$ dan y sebagai $\log v$ digunakan dalam penentuan orde dan konstanta laju. Data penentuan orde setiap variasi konsentrasi awal dan pH larutan antara lain sebagai berikut:

Tabel F.1 Nilai C , $\log C$, v dan $\log v$ untuk Konsentrasi Awal 20 ppm pH 5

C	$\log C$	v	$\log v$
18,293	1,262	0,051	-1,288
15,447	1,189	0,043	-1,363
12,907	1,111	0,041	-1,384
10,508	1,022	0,039	-1,413
8,252	0,917	0,037	-1,437
6,220	0,794	0,031	-1,506

Tabel F.2 Nilai C , $\log C$, v dan $\log v$ untuk Konsentrasi Awal 40 ppm pH 5

C	$\log C$	v	$\log v$
38,183	1,582	0,055	-1,256
34,881	1,543	0,055	-1,262
31,615	1,500	0,054	-1,266
28,371	1,453	0,054	-1,268
8,252	0,917	0,037	-1,437
6,220	0,794	0,031	-1,506

Tabel F.3 Nilai C, log C, v dan log v untuk Konsentrasi Awal 60 ppm pH 5

C	log C	v	log v
5,790	0,763	0,006	-2,229
5,437	0,735	0,006	-2,232
5,087	0,706	0,006	-2,235
4,738	0,676	0,006	-2,236
4,390	0,642	0,006	-2,238
4,044	0,607	0,006	-2,240

Tabel F.4 Nilai C, log C, v dan log v untuk Konsentrasi Awal 20 ppm dan pH 7

C	log C	v	log v
18,049	1,256	0,049	-1,312
15,203	1,182	0,046	-1,337
12,602	1,100	0,041	-1,391
10,203	1,009	0,039	-1,406
7,957	0,901	0,036	-1,449
5,965	0,776	0,031	-1,511

Tabel F.5 Nilai C, log C, v dan log v untuk Konsentrasi Awal 40 ppm dan pH 7

C	log C	v	log v
38,430	1,585	0,071	-1,149
34,214	1,534	0,070	-1,158
30,063	1,478	0,069	-1,163
26,004	1,415	0,067	-1,177

22,043	1,343	0,066	-1,184
18,147	1,259	0,064	-1,191

Tabel F.6 Nilai C, log C, v dan log v untuk Konsentrasi Awal 60 ppm pH 7

C	log C	v	log v
58,140	1,764	0,059	-1,227
54,583	1,737	0,059	-1,227
51,037	1,708	0,059	-1,229
47,502	1,677	0,059	-1,230
43,977	1,643	0,059	-1,232
40,465	1,607	0,058	-1,234

LAMPIRAN F

ANALISIS GC-MS

Data yang didapat pada analisis GC-MS antara lain berupa waktu retensi, tinggi puncak dan luas area dalam kromatografi sebagai berikut:

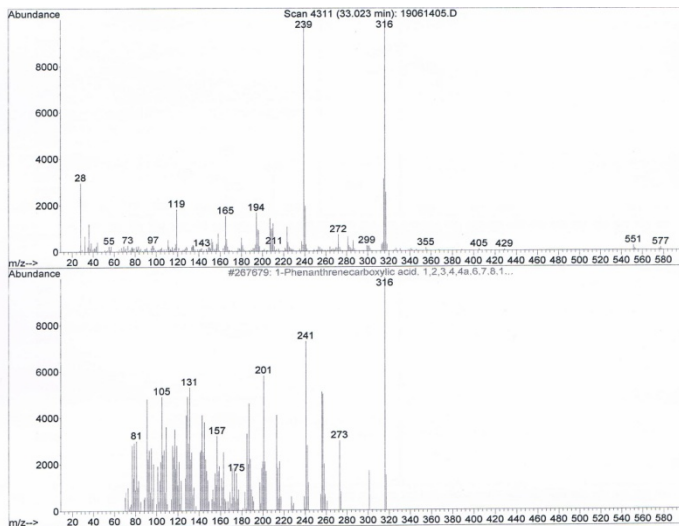
Tabel H.1 Data Waktu Retensi, Tinggi Tuncak dan Luas Area untuk t awal

Waktu Retensi	Tinggi Puncak	Luas Area
33,023	214055	6810345
33,137	4047443	154056994
34,719	28009	1154254

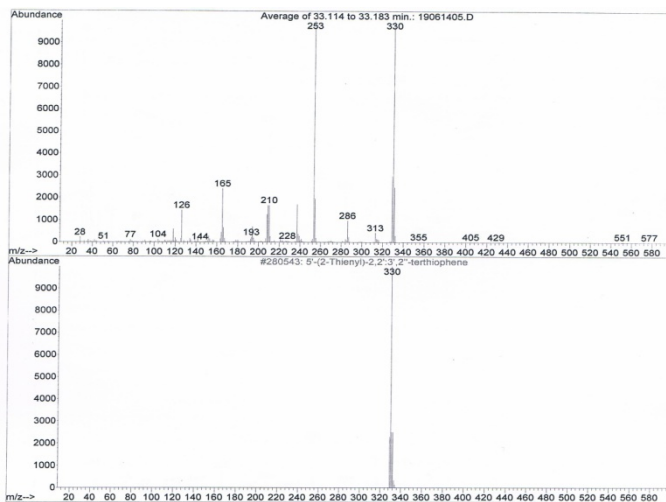
Tabel H.2 Data Waktu Retensi, Tinggi Tuncak dan Luas Area untuk t akhir

Waktu Retensi	Tinggi Puncak	Luas Area
22,958	52955	2605359
33,023	154554	4739420
33,137	3101385	114603385
34,719	9359	626221

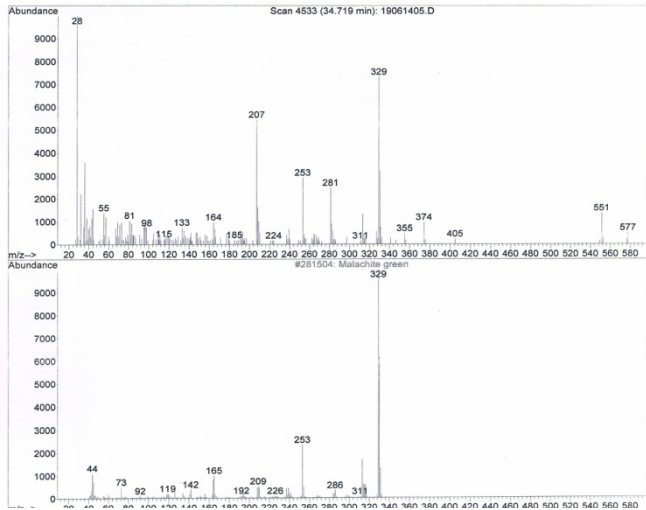
Hasil analisis MS berupa fragmentasi senyawa yang telah murni, berikut adalah gambar-gambar dari spektra MS hasil analisis sampel *malachite green* sesudah dan sebelum degradasi:



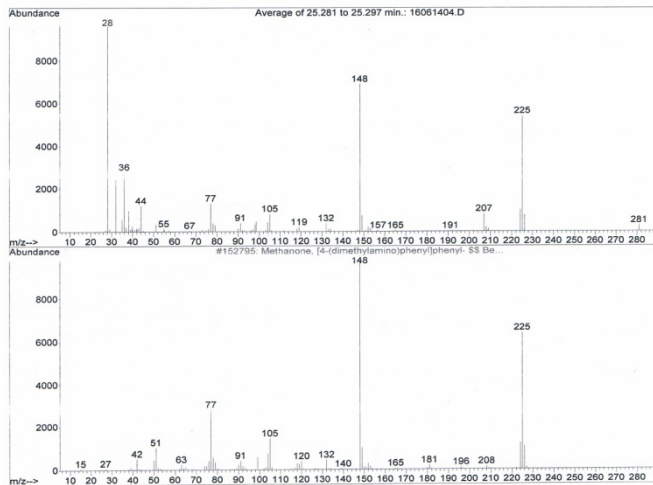
Gambar H.1 Spektra MS untuk kromatogram pada waktu retensi 33,032 menit



Gambar H.2 Spektra MS untuk kromatogram pada waktu retensi 33,114 menit



Gambar H.3 Spektra MS untuk kromatogram pada waktu retensi 34,719 menit



Gambar H.4 Spektra MS untuk kromatogram pada waktu retensi 22,950menit

LAMPIRAN G

PERHITUNGAN PEMBUATAN LARUTAN INDUK

Larutan induk kation *malachite green* 1000 ppm dibuat melalui perhitungan sebagai berikut:

Mr *malachite green* oksalat = 927,01 g/mol
terdapat 658,91 g/mol *malachite green*

$$\begin{aligned} 1000 \text{ ppm } \textit{malachite green} \text{ oksalat} &= 1000 \text{ mg/L} \\ &= 1 \text{ g/L} \end{aligned}$$

Jika dibutuhkan 1 g untuk pembuatan 1000 ppm larutan *malachite green* oksalat maka pembuatan larutan *malachite green* sebagai berikut:

$$\begin{aligned} 1000 \text{ ppm } \textit{malachite green} &= \frac{Mr_{\textit{malac hite green}}}{Mr_{\textit{malac hite green oksalat}}} \\ &= 1,407 \text{ g} \end{aligned}$$

Dengan demikian dibutuhkan sebanyak 1,407 gram atau 1,41 gram *malachite green* oksalat untuk membuat 1000 ppm larutan *malachte green*.

“Halaman ini sengaja dikosongkan”

BAB V

KESIMPULAN DAN SARAN

5.1 Kesimpulan

Kesimpulan yang didapat dari penelitian ini antara lain:

1. Prosentase degradasi menurun seiring dengan menurunnya pH larutan, sebaliknya prosentase semakin meningkat seiring meningkatnya pH larutan yaitu pH optimum 7.
2. Degradasi *malachite green* mengikuti orde 0,4 dengan nilai konstanta laju reaksi 0,015 ppm/menit.
3. Senyawa 4-*N,N*-dimetilaminobenzofenon merupakan produk dominan degradasi fotokatalitik *malachite green*.

5.2 Saran

Perlu dilakukan degradasi *malachite green* pada konsentrasi yang lebih tinggi (lebih besar dari 100 ppm) karena konsentrasi *malachite green* yang digunakan dalam proses pewarnaan tekstil lebih dari 100 ppm. Perlu juga dilakukan penelitian lebih lanjut dengan menggunakan jenis oksidator lainnya seperti KmnO_4 dan $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$.

“Halaman ini sengaja dikosongkan”